N° D'ORDRE
120

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Maurice FARON

Ingénieur Chimiste E. S. C. I. L.
Licencié ès-Sciences

PREMIÈRE THÈSE

MÉTHODES INDIRECTES D'ÉTUDE DE LA CHIMISORPTION PAR LES MÉTAUX. MESURE DU COEFFICIENT D'ACCOMODATION THERMIQUE DU NÉON SUR DES FILAMENTS DE TUNGSTÈNE ET D'ALLIAGES PALLADIUM-OR EN PRÉSENCE D'HYDROGÈNE

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 21 Décembre 1960 devant la Commission d'Examen

MM. M. PRETTRE..... Président

Ch. EYRAUD..... } Membres du Jury
S. TEICHNER..... }

LYON
Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1960

N° D'ORDRE
120

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Maurice FARON

Ingénieur Chimiste E. S. C. I. L.
Licencié ès-Sciences

PREMIÈRE THÈSE

MÉTHODES INDIRECTES D'ÉTUDE DE LA CHIMISORPTION PAR LES MÉTAUX. MESURE DU COEFFICIENT D'ACCOMODATION THERMIQUE DU NEON SUR DES FILAMENTS DE TUNGSTÈNE ET D'ALLIAGES PALLADIUM-OR EN PRÉSENCE D'HYDROGÈNE

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 21 Décembre 1960 devant la Commission d'Examen

MM. M. PRETTRE..... Président

Ch. EYRAUD..... } Membres du Jury
S. TEICHNER..... }

LYON
Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1960

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

UNIVERSITE DE LYON - FACULTE DES SCIENCES

Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON DOUIN MOUSSA

Professeurs honoraires

MM. LOCQUIN, de LARAMBERGUE, DOEUVRE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA

Doyen

M. GAUTHIER H.

Assesseur

M. PRETTRE

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
DOUIN	Botanique
GAUTHIER	Géologie
DEJARDIN	Physique générale
EYRAUD Henri	Calcul différentiel et intégral
PRETTRE	Chimie industrielle
COURTY	Chimie-physique
KUHNER	Microbiologie et mycologie
CORDIER	Physiologie
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie
COLONGE	Chimie organique
JANIN	Physique générale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD René	Physique industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
VIRET	Géologie
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
BRACONNIER	Mathématiques
CUEILLERON	Chimie
EYRAUD Charles	Chimie minérale
BOUTILLIER	Minéralogie
BOIDIN	Botanique
JAFFARD	Mathématiques
MESNARD	Physique
LAFOUCRIERE	Physique nucléaire
GRANDMONTAGNE	Physique
GIGOUT	Géologie
DREUX	Chimie organique

Maîtres de Conférences

Melle	MAITROT	Physique
MM.	TEICHNER	Chimie industrielle
	DEPRAZ	Physique nucléaire
	FERON	Mathématiques
	GAUME	Physique
	PACHECO	Chimie biologique
	PAVANS DE CECCATY	Zoologie
	MERLIN	Chimie M.P.C.
	PHILBERT	Physique nucléaire
	PERES	Physiologie
	LAFORGUE	Physique
	BERSILLON	Physiologie végétale S.P.C.N.
	LEGAY	Zoologie expérimentale S.P.C.N.
	UZAN	Physique S.P.C.N.
	DAVID Louis	Géologie
	GAUTHIER Jean	Chimie
	CHEVENOY	Géologie appliquée
	DUFAY Maurice	Physique
	CHANEL	Psychophysiologie
	GINET	Zoologie
	ASCH	Physique
	MICHEL	Minéralogie
	MAURY	Mathématiques

Maîtres de Conférences adjoints

MM.	PIERRON	Chimie
	LEMONDE	Physique

Chargés de cours complémentaires

Mme	FIASSON	Zoologie
MM.	PENNANEAC'H	Mathématiques générales
	BERNARD Roger	Physique
	TRAMBOUZE	Chimie industrielle
	STRIFFLING	Météorologie et Physique du Globe
	MAZENOT	Géologie - Agrégation
	MURET	Botanique - Agrégation
	FIASSON	Zoologie - Agrégation
	TRANCHAT	Physique - Chimie Agrégation
	SALLES	Mathématiques
	PERNOUX	Physique
	EYRAUD Y.	Physique
	BENE	Physique

Secrétaire

M. BURNET J.

A mon Maître, Monsieur M.PRETTRE

Professeur à la Faculté des Sciences de Lyon

Directeur de l'Institut de Recherches sur la Catalyse

Hommage de profond respect et de vive gratitude

A Monsieur S.J.TEICHNER

Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Lyon

Maître de Recherches au C.N.R.S.

En témoignage de mon respect

et de ma reconnaissance.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550014_0019

A mes Parents

A ma Femme

A mes Enfants

A mes Frères

En témoignage

de ma bien vive affection

INTRODUCTION

L'acte initial d'une réaction en catalyse hétérogène est l'adsorption chimique, ou chimisorption, de l'adsorbat gazeux à la surface du catalyseur solide.
De ce fait, l'étude d'une réaction catalysée doit obligatoirement comporter l'examen du mécanisme de formation de la liaison chimique créée entre les réactifs gazeux et le solide.

Dans le passé, les efforts tendant à fournir une base théorique aux phénomènes catalytiques se sont orientés dans la recherche d'une relation existant entre l'activité catalytique et le réseau spatial du catalyseur. L'aspect théorique de ce problème a été notamment abordé par Sherman (1) et Balandin (2). Les résultats expérimentaux de Long et de ses collaborateurs (3) ont confirmé dans quelques cas l'existence d'un rapport entre l'activité catalytique et le facteur "géométrique" d'un catalyseur.

Mais de nombreuses réactions ne peuvent être expliquées à la lumière de la théorie géométrique. Ces dernières années, la connaissance approfondie de l'état métallique, rendue possible grâce aux moyens d'investigation nouveaux et plus précis dont disposent les chercheurs, a permis d'aborder le problème de l'activité catalytique de façon plus fondamentale. Des tentatives sont faites pour relier cette activité non plus au seul facteur géométrique du catalyseur, mais à la nature et au degré d'occupation de ses niveaux d'énergie, c'est-à-dire à son facteur "électronique".

Il est remarquable de constater que les métaux dits de transition sont les catalyseurs les plus actifs d'un grand nombre de réactions simples en phase gazeuse. Dowden (4) d'une part, Dilke, Maxted et Eley (5) d'autre part, ont expliqué les premiers cette observation en supposant que la première étape de la catalyse, la chimisorption, est une liaison de covalence entre l'adsorbat gazeux et la bande d du métal de transition, produite par la mise en commun d'électrons de ces deux individualités.

Afin d'apporter une confirmation expérimentale à cette hypothèse, de nombreux auteurs ont étudié l'activité catalytique d'alliages binaires de différentes compositions donnant des solutions solides homogènes, comme le palladium et l'or, le nickel et le cuivre, le nickel et le fer. Ces

alliages dans lesquels les trous, ou vacances, dans les bandes d du métal de transition sont progressivement remplis par les électrons en provenance de l'autre constituant, fournissent une méthode d'investigation élégante des effets électroniques en catalyse. Il est cependant important de remarquer que dans de telles séries d'alliages, il existe des différences dans les constantes du réseau spatial. Ces différences doivent être aussi faibles que possible pour que la variation d'activité catalytique d'un alliage à l'autre ne soit due qu'au facteur électronique.

Couper et Eley (6) ont constaté que l'énergie d'activation de la réaction de conversion ortho-para hydrogène croît brusquement de 3,5 kcal/mole pour des alliages riches en palladium à 8,5 kcal/mole pour des alliages à 60 % d'or. Comme cette composition (Au 60 %, Pd 40 %) correspond sensiblement au remplissage complet des trous des bandes 4 d du palladium par les électrons 6 s de l'or, il semble que les orbitales d vacantes soient essentielles pour la catalyse à basse température. Couper et Eley supposent que ces orbitales adsorbent chimiquement les atomes d'hydrogène pour donner naissance aux composés M-H. Les liaisons entre atomes dans les molécules d'hydrogène seraient donc rompues et remplacées par des liaisons chimiques entre les atomes d'hydrogène ainsi formés et les couches d incomplètes de l'adsorbant .

Plus généralement, toute réaction où intervient le transfert d'un électron du substrat au catalyseur se fait avec une énergie d'activation croissante au fur et à mesure du remplissage des trous dans les bandes d de la série d'alliages envisagée. L'étude de la décomposition de vapeurs d'acide formique sur les alliages Ni-Cu et Pd-Au permit à Schwab (7), à Dowden et Reynolds (8) et à Eley et Luetic (9) de confirmer ce point de vue.

Inversement, les réactions contrôlées par le transfert d'un électron du catalyseur au substrat auront une énergie d'activation qui augmentera lorsque les électrons non appariés des bandes d des alliages deviendront moins nombreux . L'étude de la décomposition de vapeurs d'eau oxygénée sur des alliages Ni-Cu par Dowden et Reynolds (8) et plus récemment les expériences de Daglish et Eley (10) ont permis de vérifier cette hypothèse.

Dans la totalité des expériences réalisées sur ces alliages binaires, l'énergie d'activation varie brusquement lorsque la bande d est remplie, mais cette variation de l'énergie d'activation n'a pas toujours lieu pour la composition "critique" de l'alliage. Par contre, lorsque la vitesse est choisie comme critère de l'activité catalytique, de nombreuses exceptions apparaissent. En plus de la vitesse de transfert d'un électron du substrat au catalyseur ou du catalyseur au substrat, intervient alors probablement le nombre de sites actifs du catalyseur pour la réaction considérée. La variation du facteur de fréquence peut alors compenser la variation de l'énergie d'activation. Ainsi, la réaction $2\ CO + O_2 \longrightarrow 2CO_2$ qui a pourtant la plus faible énergie d'activation sur les alliages riches en or, se fait avec la vitesse la plus lente sur ces alliages (10).

Néanmoins, il est admis aujourd'hui que l'activité catalytique doit être interprétée en fonction des propriétés structurale et électronique de la surface du catalyseur. Cox et ses collaborateurs (11) ont tenté de trouver une relation entre les facteurs géométrique et électronique d'un catalyseur. Leurs travaux récents portent sur des monocristaux d'alliages nickel-cuivre, contrairement aux études déjà mentionnées qui ont été réalisées sur des adsorbants métalliques sous forme de fils, films ou rubans sur lesquels il n'est guère possible de différencier les divers plans cristallographiques des atomes métalliques. Cox, Lawless et Gwathmey ont constaté que l'activité catalytique des monocristaux d'alliages Ni-Cu vis-à-vis de la décomposition d'oxyde de carbone dépend à la fois du "caractère d" de l'alliage et de la géométrie de l'arrangement des atomes métalliques suivant les différents plans cristallins. De plus, si l'activité catalytique de presque la totalité du monocristal décroît comme le caractère d de l'alliage, ce qui laisse penser qu'il y a dans cette réaction une donation électronique de l'adsorbat au catalyseur, certaines faces cristallines restent cependant inactives quelle que soit la composition de l'alliage. Or les considérations électroniques sur les faces 100 du nickel ne parviennent pas à expliquer l'inactivité constatée de ces faces.

Cette observation n'a été possible que parce que ses auteurs se sont adressés à des monocristaux pour l'étude d'une réaction catalytique

simple. Elle contribue à l'idée que le problème de la relation entre l'activité catalytique et la structure des métaux de transition est très complexe et très vaste et qu'il n'a reçu une solution satisfaisante que dans un nombre limité de cas.

Beeck (12) a fait une étude systématique de l'hydrogénation catalytique de l'éthylène et d'autres hydrocarbures non saturés sur des films d'un certain nombre de métaux de transition. Il a montré que si les propriétés chimiques et physiques de la surface d'un catalyseur, c'est-à-dire ses facteurs électronique et géométrique respectivement, influencent la vitesse d'une réaction, il n'est cependant pas possible de relier de façon simple l'activité catalytique de ces éléments, définie par des critères cinétiques, aux facteurs précédents. La vitesse d'hydrogénation de l'éthylène dépend étroitement de la chaleur d'adsorption de l'éthylène et de l'hydrogène. La variation de ces chaleurs d'adsorption avec le caractère d de la liaison métallique est régulière et permet ainsi de relier la chimisorption des réactifs avec le facteur électronique de l'adsorbant, mais non pas l'activité catalytique globale.

S'il est souvent difficile de mener à bien l'étude du mécanisme d'une réaction catalytique globale, la chimisorption d'une seule espèce d'atomes ou de molécules en présence du catalyseur peut être plus commodément observée. La connaissance du phénomène de chimisorption dans une réaction est d'importance capitale, car l'adsorption chimique constitue l'acte initial de la catalyse. Pour cette raison, nous nous sommes proposés d'étudier l'adsorption chimique d'hydrogène sur des filaments d'alliages palladium-or de compositions variables. Le choix de cet alliage nous a été dicté par le fait que pour un alliage Pd-Au, les constantes réticulaires n'augmentent que très peu lorsqu'on passe du palladium à l'or. Ainsi la variation d'activité d'un alliage à un autre vis-à-vis de la chimisorption de l'hydrogène doit être due non pas au facteur géométrique, mais bien au facteur électronique.

Dans le premier chapitre de ce travail, les principales méthodes indirectes d'étude de l'adsorption chimique sont envisagées. Elles permettent de déceler de très faibles quantités de réactifs chimisorbés,

contrairement aux méthodes directes gravimétriques ou volumétriques, beaucoup moins précises.

Il est procédé dans le second chapitre à la description détaillée de l'une de ces méthodes, la mesure du coefficient d'accomodation thermique et notamment de l'aspect technique de sa mise en oeuvre.

Les différents procédés de nettoyage de la surface d'un filament métallique sont abordés dans le troisième chapitre. Nous décrivons dans celui-ci notre solution qui consiste à chauffer le filament à haute température, sous un vide très poussé. Cette technique est dite du "flashing" dans la littérature anglo-saxonne. Devant l'absence de terme français simple traduisant le mot flashing, nous nous proposons d'utiliser l'expression "flashage", comme l'ont fait Huber et Warnecke (13). Les performances absolument nouvelles du dispositif d'obtention des très faibles pressions que nous avons mis au point figurent également dans ce chapitre.

Dans le quatrième chapitre, la détermination du coefficient d'accomodation du néon vis-à-vis du tungstène permet de mettre en évidence l'efficacité du nettoyage de la surface de nos filaments métalliques. Les mesures relatives aux alliages palladium-or montrent nettement l'arrêt de la chimisorption d'hydrogène sur ces filaments dès le remplissage des trous des bandes d du palladium par les électrons en provenance de l'or. Elles permettent également de souligner l'influence du flashage sur l'augmentation de la rugosité des alliages, phénomène confirmé par des clichés de microscope optique.

Un essai d'interprétation de nos résultats à la lumière des théories actuelles de la catalyse par les métaux est enfin envisagé dans le dernier chapitre.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Industrielle de la Faculté des Sciences de Lyon et à l'Institut de Recherches sur la Catalyse. Que son directeur, Monsieur le Professeur Prettre, nous permette de lui renouveler notre profonde gratitude pour la confiance qu'il nous a

témoignée et l'intérêt avec lequel il a suivi nos travaux.

Nous sommes heureux d'exprimer notre très vive et très sincère reconnaissance à Monsieur le Professeur Teichner sous la direction de qui ces recherches ont été entreprises et exécutées. Par ses suggestions et ses conseils, il nous a fait bénéficier de sa précieuse expérience et de son dynamisme, et nous a communiqué sa foi dans la recherche.

Qu'il nous soit permis également de remercier Monsieur le Professeur C. Eyraud pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant de faire partie de notre Jury.

Cette étude a pu être menée à bien grâce à l'appui matériel de la Société d'Electrochimie d'Ugine. Nous sommes heureux d'exprimer notre reconnaissance à la Direction de la Société et plus particulièrement à Monsieur Long, Directeur aux Services Centraux de Recherches, qui a témoigné d'une attention constante à notre égard.

Il nous est très agréable de remercier les membres des Serviees techniques de l'Institut de Recherches sur la Catalyse et plus particulièrement Monsieur Bottazzi, Chef de l'Equipe technique, pour son étroite collaboration et sa précieuse contribution dans la réalisation de notre dispositif expérimental.

Nous sommes reconnaissant à Monsieur Brula, chimiste adjoint à l'Institut de Recherches sur la Catalyse, d'avoir bien voulu nous faire bénéficier de sa compétence dans l'examen de nos filaments à l'aide du microscope optique.

Que tous nos camarades de laboratoire trouvent ici l'expression de notre amicale sympathie.

CHAPITRE I

PRINCIPALES METHODES INDIRECTES D'ETUDE DE LA CHIMISORPTION

Les réactions chimiques qui sont réalisées en présence de catalyseurs solides se produisent par l'intermédiaire des réactifs adsorbés à la surface de ceux-ci. Les liaisons moléculaires dans les réactifs sont rompues et remplacées par des liaisons avec la surface de l'adsorbant. Il se produit ainsi une réaction chimique donnant naissance à un composé bidimensionnel. Elle porte le nom de Chimisorption.

Dans ces transformations, le réarrangement des électrons implique des transferts électroniques. Lorsque le catalyseur est un métal, son émission électronique est fortement influencée par la présence d'individualités adsorbées sur sa surface et comme les courants électroniques peuvent être mesurés avec une grande précision, leur étude fournit un moyen de détermination de très faibles quantités de réactifs chimisorbés. Ces quantités, trop faibles, ne sauraient être mesurées par des méthodes gravimètriques ou volumétriques, assez peu précises. Le recours aux méthodes indirectes d'étude de l'adsorption chimique sur les métaux s'impose donc ici.

Quelle que soit la méthode indirecte d'étude de la chimisorption utilisée, il est primordial que le solide métallique (filament, ruban, film mince, cristal ou poudre éventuellement) qui constitue l'adsorbant soit disposé dans une enceinte où règne un vide très élevé (pression inférieure à 10^{-8} mm Hg), avant toute introduction de l'adsorbat. Dans le cas contraire, la surface étudiée est très rapidement contaminée et ses caractéristiques d'adsorption peuvent être radicalement modifiées par la présence d'une couche plus ou moins complète d'impuretés. De ce fait, d'assez nombreux résultats d'études de phénomènes physico-chimiques de surface décrits dans la littérature doivent être considérés avec prudence, car ils peuvent être relatifs aux propriétés adsorbantes d'une surface polluée et non d'une surface propre et bien définie.

Les méthodes indirectes d'étude de l'adsorption chimique sont nombreuses. Envisageons seulement les principales qui peuvent être classées en deux catégories d'après Suhrmann (14) :

I) Les méthodes qui déterminent la variation de la fonction travail au cours de l'adsorption, elles-mêmes subdivisées en deux groupes :

a) - méthodes directes de mesure de la fonction travail électronique :

- émission thermoionique
- émission photoélectrique
- émission de champ.

b) - méthode indirecte de mesure de la fonction travail électronique :

- potentiel de contact.

II) Autres méthodes :

- résistance de films minces métalliques
- jauge à ionisation
- mesure du coefficient d'accomodation thermique.

Rappelons que la fonction travail électronique ou potentiel d'extraction électronique Φ_e est le travail nécessaire pour éloigner un électron de la surface solide à une distance infinie ou telle qu'il échappe à l'influence de la surface. Lors de l'adsorption, c'est-à-dire lorsque des molécules, atomes, ou radicaux se fixent à la surface d'un solide, la fonction travail électronique varie car il se produit un déplacement des électrons, soit vers la surface du métal en provenance des individualités adsorbées, soit encore c'est la surface elle-même qui cède des électrons à l'adsorbat. Ce déplacement peut être suffisamment important pour que l'on puisse parler d'une véritable intégration des électrons des individualités adsorbées dans le gaz électronique du métal ou vice-versa. Par conséquent, c'est une modification de l'équilibre électrique dans le système adsorbant - adsorbat qui est à l'origine des variations de la fonction travail.

Cette variation $\Delta \Phi_a$ de la fonction travail est positive si l'affinité électronique de la molécule étrangère prédomine, négative dans le cas contraire.

1°) - Méthode de l'émission thermoionique.

Dans une ampoule en verre où règne un vide poussé, un filament métallique (adsorbant) peut être porté à différentes températures. Il est possible de mettre en communication l'ampoule avec des vapeurs de l'adsorbat. Un collecteur cylindrique entoure le filament et peut être porté à un potentiel positif ou négatif, ce qui permet d'enregistrer les intensités des courants électronique ou ionique en fonction du temps.

Ces émissions sont fonction de la température du filament et de son recouvrement par l'adsorbat. Pour l'émission électronique par exemple, la relation entre la densité de courant i_e et la fonction travail électronique Φ_e est donnée par l'équation de Richard-Dushman :

$$i_e = 120\, T^2 e^{-\Phi_e e_o / kT}$$

i_e : densité de courant en A/cm^2
T : température absolue du filament
k : constante de Boltzmann
e_o : charge de l'électron
Φ_e : fonction travail électronique en volts.

En partant $\log i_e$ en fonction de $\frac{1}{T}$, on doit obtenir une droite dont la pente est $-\frac{\Phi_e e_o}{K}$, d'où il est possible de calculer Φ_e.

La méthode d'émission thermoionique permet d'étudier l'adsorption à une température inférieure à 900° K en moyenne, car à température plus élevée la désorption des particules adsorbées est trop rapide. Pour avoir une émission thermoionique suffisante dans ce domaine de températures (0-900°K), il faut des atomes d'adsorbat cédant facilement leurs électrons, les métaux alcalins par exemple.

Lorsqu'il est nécessaire de porter l'adsorbat à température nettement plus élevée (2000° K), l'adsorption ou la désorption se produisent alors en une fraction de seconde et il faut disposer d'un appareil qui enregistre très rapidement les phénomènes se manifestant à la surface du

solide. Johnson et Vick (15) ont utilisé dans le cas de l'adsorption de l'oxygène ou de l'hydrogène sur tungstène, un oscillographe cathodique qui a une vitesse de réponse inférieure à 10^{-6} seconde, ce qui leur a permis de suivre entre autres la vitesse d'adsorption très élevée de l'oxygène sur du tungstène.

2°) - Méthode de l'émission photoélectrique.

Le rendement quantique (en électrons par quantum de lumière) de l'émission photoélectrique d'une surface métallique (adsorbant) soumise à un rayonnement lumineux incident, est mesuré avant et après adsorption. Cette émission dépend étroitement de l'état de surface du métal car elle intéresse seulement une couche superficielle de quelques angströms d'épaisseur. Les variations du rendement quantique obtenues sont consécutives à un déplacement d'électrons entre le catalyseur et l'adsorbat et permettent de mesurer cette interaction.

Le rendement quantique $\dot{I}$ est relié à la fonction travail correspondante au moyen de l'équation de Fowler :

$$\frac{\dot{I}}{T^2} = M\,F(\delta)$$ où M, pour une surface donnée, est une constante indépendante de la fréquence ν de la lumière utilisée pour l'excitation, alors que δ est une fonction de ϕ_e définie par :

$$\delta = \frac{h\nu - e_o\phi_e}{k\,T}$$

e_o : charge de l'électron
k : constante de Boltzmann
h : constante de Planck

La fonction travail ϕ_e est obtenue à partir des valeurs mesurées de $\frac{\dot{I}}{T^2}$ et de valeurs calculées de $F(\delta)$.

Ces dernières années, Suhrmann et Sachtler (16) ont réalisé, grâce à l'émission photoélectrique, l'étude de l'adsorption de nombreux gaz sur différents métaux. D'après ces auteurs, l'émission photoélectrique en tant que méthode d'investigation de l'interaction électronique dans la chimisorption n'en est qu'à ses débuts, mais a déjà contribué à l'obtention de nombreux renseignements sur les mécanismes électroniques de l'adsorption chimique.

La méthode d'émission photoélectrique ne peut être employée sous des pressions gazeuses supérieures à 10^{-4} ou 10^{-3} mm Hg, à cause du phénomène d'ionisation par collision qui modifie le rendement quantique.

Guillaud (17) a dû placer les échantillons métalliques dont il étudiait l'émission photoélectrique dans des enceintes où régnaient des pressions de l'ordre de 10^{-8} mm Hg, afin d'obtenir un courant photoélectrique stable en fonction du temps. Sous une pression plus élevée (domaine 10^{-5} 10^{-6} mmHg), l'émission évolue constamment avec le temps, du fait de l'impossibilité d'empêcher la formation de couches adsorbées à la surface de l'échantillon.

3°) – Microscope à émission de champ.

Cet appareil fut décrit par Müller (18) en 1936. Des électrons éjectés d'une pointe métallique fine en tungstène (adsorbant) par un gradient de champ électrique très élevé à son voisinage, viennent frapper un écran fluorescent et donnent une image qui comprend des régions sombres et brillantes. L'intensité du courant électronique émis à partir de la pointe dépend de l'intensité du champ et varie rapidement lorsque les fonctions travail des différentes fractions de la pointe sont modifiées par adsorption. Aussi l'image obtenue sur l'écran est-elle l'image très agrandie de la distribution des fonctions travail à la surface de l'adsorbant, c'est-à-dire des plans cristallographiques superficiels du cristal de tungstène constituant la pointe effilée.

Puisque les gaz et les vapeurs adsorbés modifient la fonction travail du métal, de telles variations peuvent être suivies pour tous les plans du cristal en observant, sur l'écran fluorescent, les changements intervenus dans l'image de la pointe.

Pour connaître les variations de la fonction travail ϕ_e consécutives à l'adsorption, il faut avoir le même courant d'émission électronique avant et après l'adsorption. Si V_1 et V_2 désignent les tensions respectives à appliquer pour remplir cette condition, on démontre que :

$$(\phi_e)_2 = (\phi_e)_1 \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{3/2}$$

La pression résiduelle à l'intérieur du microscope à émission de champ doit être de l'ordre de 10^{-10} mm de mercure.

Avec cette technique, il n'est possible d'étudier l'adsorption que sur le tungstène. L'interprétation des taches observées est souvent très délicate. Enfin la substance luminescente de l'écran fluorescent peut être décomposée par le bombardement électronique en provenance de la pointe du tungstène et les particules ainsi libérées peuvent contaminer la surface du catalyseur métallique.

Ces quelques défauts ne doivent cependant pas faire oublier que le microscope à émission de champ constitue un outil moderne d'un intérêt considérable pour l'étude de l'adsorption chimique sur le tungstène. Son pouvoir de résolution, qui peut atteindre 3 Å, permet d'obtenir, pour une réaction donnée, des renseignements sur le catalyseur à l'échelle atomique, ce qui aide à comprendre le mécanisme intime de la réaction catalytique envisagée. Les récents travaux de Müller (19), Gomer (20), Becker (21) et Brock (22) effectués avec cet appareil ont fourni de nombreux et précieux résultats sur un grand nombre de systèmes tungstène-adsorbat.

4°) - Potentiel de contact.

Cette méthode indirecte de mesure de la fonction travail électronique est basée sur la détermination du potentiel de contact relatif à l'adsorbant pur, puis à l'adsorbant recouvert de particules d'adsorbat.

Le potentiel de contact $V_{1,2}$ de deux surfaces métalliques 1 et 2 est donné par la différence de leurs fonctions travail :

$$V_{1,2} = (\Phi_e)_2 - (\Phi_e)_1$$

Si l'état de surface de l'électrode de référence 2 reste inchangé, la variation du potentiel de contact de la surface 1, consécutive à l'adsorption de molécules de gaz ou de vapeurs, par rapport à l'électrode de référence, fournit la variation de la fonction travail de la surface adsorbante :

$$\Delta V_{1,2} = V'_{1,2} - V_{1,2} = (\Phi_e)_1 - (\Phi_e)'_1$$

Le principe de cette méthode consiste à déterminer $\Delta V_{1,2}$, ce qui fournit la variation correspondante de la fonction travail, variation due à l'adsorption.

Cette méthode, mise au point par Langmuir (23), a été ensuite appliquée par Bosworth et ses collaborateurs (24)(25) à l'étude de l'adsorption de nombreux gaz sur tungstène.

Le tube réactionnel comprend deux fils de tungstène perpendiculaires l'un à l'autre et distants d'un mm à l'endroit où ils se croisent : l'un constitue l'émetteur, l'autre le collecteur.

Il est possible d'appliquer un potentiel variable entre les deux fils et de mesurer le courant thermoionique engendré avant et après l'adsorption de gaz sur le collecteur. La différence des tensions qu'il faut appliquer dans des deux cas pour recueillir un même courant thermoionique fournit la différence des potentiels de contact des deux surfaces : tungstène et tungstène avec adsorbat.

Cette méthode, d'apparence simple, a donné des résultats qui ne sont plus admis aujourd'hui. En effet, l'état de surface de l'émetteur ne doit pas varier au cours de l'adsorption sur le collecteur et il semble que cette condition n'ait pas été remplie dans le dispositif de Bosworth.

Aussi cette méthode n'est plus utilisée et actuellement deux autres lui sont préférées.

La première, dite méthode du condensateur vibrant, utilisée par Zisman (26), Potter (27), Frost et Hurka (28), enfin par Mignolet (29)(30), est basée sur la variation de capacité entraînée par la variation de la distance entre deux électrodes. Si les fonctions travail des deux surfaces opposées d'électrodes sont différentes, le condensateur est chargé du fait de l'éxistence d'un potentiel de contact. La modification de la distance des plateaux produit le passage de la charge du condensateur à l'électromètre relié qui dévie. La déviation n'est plus observée si le potentiel de contact a été compensé par un potentiel appliqué à l'un des plateaux. Le potentiel compensateur est égal au potentiel de contact $V_{1,2}$. Cette méthode a l'inconvénient de soumettre la surface de l'électrode non vibrante,

qui sert d'électrode de référence, au contact du gaz ou de la vapeur qui s'adsorbe et ainsi de modifier sa fonction travail électronique.

Mignolet a cependant obtenu avec cette méthode des potentiels de contact gaz-solide reproductibles, mais c'est pour vérifier ces résultats qu'il a créé une seconde méthode de détermination des potentiels de contact connue sous le nom de méthode thermoionique en courant alternatif (30). Un filament chauffé émet des électrons recueillis par une collectrice en tungstène ou mercure. Au lieu de tracer la variation de l'intensité du courant thermoionique en fonction de la tension appliquée, Mignolet mesure la variation de la résistance de la cellule en fonction de la tension appliquée entre l'émetteur et le collecteur. On peut démontrer que dans ce dispositif, l'émission électronique est insensible à l'adsorption sur l'émetteur si les mesures sont faites avec des champs retardateurs et non pas accélérateurs, principal avantage de cette méthode par rapport à celle de Bosworth.

Mignolet a obtenu par cette méthode la même valeur (-0,48 volt) pour le potentiel de contact tungstène-hydrogène que par la méthode du condensateur vibrant et a conclu que ces deux méthodes étaient valables, se portant une confirmation mutuelle.

La connaissance du potentiel de contact d'un film catalyseur-adsorbat fournit la variation de la fonction travail électronique du métal entraînée par l'adsorption, mais c'est aussi une mesure du moment dipolaire M des particules adsorbées (M est calculé à partir de la relation de Mignolet (31) : $V = 4\pi\sigma M$ où σ désigne la densité superficielle de l'adsorbant, V le potentiel de contact).

Nous venons d'envisager quelques méthodes indirectes d'étude de la chimisorption permettant de mesurer la fonction travail électronique d'un catalyseur métallique, avant et après l'adsorption chimique d'individualités réactives à sa surface. Nous nous proposons de terminer cette étude en examinant trois méthodes basées sur la mesure d'une grandeur autre que la fonction travail. Le lecteur intéressé par ce problème aura

intérêt à consulter notre article (36) où les différentes méthodes indirectes d'étude de la chimisorption sont examinées très en détail.

5°) - Résistance de films minces métalliques.

Lorsque l'interaction électronique entre le catalyseur et l'adsorbat est suffisamment forte, il y a transfert d'électrons des individualités adsorbées en direction du catalyseur, ou vice-versa. Ce déplacement de charges entraîne dans un film de quelques centaines d'angströms d'épaisseur, à la fois une variation de la fonction travail électronique (voir les méthodes précédemment envisagées) et une variation de la conductivité électrique du film.

Suhrmann et ses collaborateurs (14) (32)(33) ont étudié dans une cellule de conductivité appropriée, la variation de la résistance de films minces métalliques produite par l'adsorption de différents gaz à leur surface. Dans leurs recherches sur la conductivité de films de nickel, ils ont trouvé que l'adsorption d'hydrogène (32) produit une augmentation de la conductivité du métal (et par suite une diminution de sa fonction travail électronique) alors que Mignolet (29) conclut qu'une chimisorption d'hydrogène se traduit par une augmentation du potentiel d'extraction électronique de la surface du nickel. Afin de clarifier cette situation, Sachtler et Dorgelo (34) ont étudié ce problème à l'aide des méthodes photoélectrique et de conductivité électrique. L'intérêt d'une telle mise au point est tout à fait primordial pour les hydrogénations catalytiques. Les conclusions auxquelles les auteurs précédents sont parvenus montrent que l'effet de l'hydrogène sur les propriétés du nickel dépend largement de l'état de propreté de la surface adsorbante et qu'il faut considérer deux sortes de films. Sur les films de nickel déposés sous vide modéré (pression voisine de 10^{-5} mm Hg) dont les surfaces ne peuvent être considérées comme propres, une chimisorption d'hydrogène à température ambiante entraîne une augmentation de la conductivité, alors que sur les films formés sous vide poussé (pression inférieure à 10^{-8} mm Hg), l'effet dû à l'hydrogène adsorbé est exactement l'inverse du précédent (diminution de la conductivité). Leur opinion est étayée par le fait que l'adsorption conduisant à une dimi-

nution de la conductivité est très rapide, en accord avec les vitesses d'adsorption sur les surfaces de nickel propres. L'adsorption sur l'autre type de films est plus lente, diminuant progressivement avec le temps. Dans ce dernier phénomène, l'hydrogène remplace progressivement l'impureté adsorbée dont la présence entraîne une diminution de la conductivité. Cet exemple illustre la nécessité de placer l'adsorbant dans une enceinte où règne un vide poussé, préalablement à l'introduction de l'adsorbat, afin que l'étude de l'adsorption concerne une surface propre et définie, et non pas une surface contaminée par des impuretés.

6°) - Jauge à ionisation.

La jauge à ionisation, instrument classique de mesure des faibles pressions, constitue selon Becker et Hartman (21) un nouvel outil d'un intérêt considérable pour l'étude de l'adsorption sur les métaux.

La jauge du type Bayard-Alpert (35) mesure des pressions dans le domaine allant de 10^{-10} à 10^{-3} mm de mercure et permet l'enregistrement de variations de pression en 0,1 seconde environ. Du fait de cette sensibilité, il est possible de mesurer les vitesses d'adsorption sur les surfaces métalliques sous des pressions très faibles pour lesquelles une monocouche s'adsorbe en plusieurs minutes ou plusieurs heures. Certains processus réactionnels qui avaient auparavant la réputation de se produire instanfanément peuvent désormais être étudiés du point de vue cinétique. Il devient ainsi possible de suivre les premières étapes de l'adsorption où le phénomène de chimisorption est vraisemblablement mis en jeu et où les processus sont les plus simples.

Teichner et nous-même, dans un examen des méthodes indirectes d'étude de la chimisorption (36), avons souligné la diversité des renseignements fondamentaux fournis par la jauge à ionisation pour l'étude de l'adsorption.

Cet instrument remarquable doit parfois être utilisé avec précaution, notamment dans le cas d'une étude de l'adsorption d'hydrogène. En effet, lors du fonctionnement d'une jauge à ionisation comme manomètre, le filament de tungstène porté à l'incandescence peut dissocier en atomes

un certain nombre de molécules d'hydrogène. Le gaz formé est un mélange de molécules et d'atomes d'hydrogène très actifs chimiquement. Lorsque le processus d'adsorption de l'hydrogène moléculaire se fait avec une énergie d'activation, la présence d'atomes de ce gaz peut se traduire par une différence de comportement considérable (37).

Becker (38), dans une étude très récente de l'adsorption d'hydrogène sur des monocristaux de tungstène, ne semble pas avoir eu cette difficulté. L'emploi simultané d'une jauge à ionisation et d'un microscope à émission de champ lui a permis de déterminer respectivement la cinétique de l'adsorption de l'hydrogène sur le tungstène et les variations de la fonction travail provoquées par cette adsorption.

7°) - Mesure du coefficient d'accomodation thermique.

Cette méthode qui est l'objet d'une étude détaillée au chapitre suivant sera décrite brièvement.

Elle est basée sur la remarque suivante : lorsque des atomes de gaz qui sont à la température T_1 frappent la surface d'un solide qui est à la température T_2, ils s'en éloignent portés non pas à la température T_2 qui serait la température de l'équilibre thermique, mais à une température intermédiaire T'_2.

Le coefficient d'accomodation thermique, a, est défini d'après Knudsen (39) par l'équation :

$$a = \frac{T'_2 - T_1}{T_2 - T_1}$$

Dans les deux cas extrêmes $T'_2 = T_1$, $a = 0$: il n'y a aucun échange thermique entre le gaz et le solide

$T'_2 = T_2$, $a = 1$: les atomes quittant le solide sont en équilibre thermique avec celui-ci.

Un fil métallique fin (catalyseur), disposé au centre d'un tube de verre cylindrique qui est à la température T_1, est maintenu à la température T_2 par passage du courant électrique. Les températures T_1 et T_2 sont

choisies de telle sorte que la différence T_2-T_1 représente environ 20°C.

Le tube qui constitue l'enceinte réactionnelle contient un gaz monoatomique (néon par exemple) sous une pression suffisamment faible pour que le libre parcours moyen des atomes de gaz soit long en comparaison avec le diamètre du tube. Lorsque cette condition est réalisée, tout atome quittant le fil subit un grand nombre de collisions avant de retourner sur le fil. Il est donc légitime d'admettre que les atomes qui frappent la surface du fil sont à la température T_1 du tube.

La perte de chaleur du fil par seconde est donnée par l'expression :

$$q = k_1 \frac{a\,p}{\sqrt{M\,T_1}} (T_2 - T_1)$$ où k_1 est une constante numérique, p la pression du gaz dans le tube, M le poids atomique du gaz. Les quantités autres que a peuvent être mesurées, ce qui permet de calculer a, le coefficient d'accomodation thermique du néon vis-à-vis du métal constituant le fil.

L'étude de l'adsorption d'un gaz diatomique sur un filament métallique au moyen de cette méthode se fait en ajoutant de faibles quantités de ce gaz au néon. La variation du coefficient d'accomodation du néon qui en résulte éventuellement, est due à la modification de la nature de la surface du filament produite par l'adsorption du gaz diatomique sur le métal.

Conclusions.

Dans les expériences effectuées selon la technique conventionnelle, et qui portent sur l'activité catalytique des métaux ou sur leurs propriétés de chimisorption, les catalyseurs se trouvent le plus souvent sous une forme pulvérulente. Aussi, ils sont susceptibles de présenter différents plans cristallographiques à la fois, d'être poreux et de contenir des impuretés. Leur surface ne peut être débarrassée que partiellement de certaines molécules adsorbées telles que H_2O ou O_2, car il est difficile

de les dégazer, lorsqu'ils sont pulvérulents, à des températures et sous des vides suffisamment élevés.

Par contre, les fils, cristaux, films ou rubans minces métalliques utilisés comme adsorbants dans les méthodes indirectes d'étude de la chimisorption peuvent être portés facilement à des températures élevées sous des vides très poussés. Dans ces conditions, ils sont débarrassés de la plus grande partie des molécules adsorbées. De plus, leur surface spécifique est constituée pratiquement par la surface géométrique de l'adsorbant, en l'absence de toute porosité interne. Les phénomènes de diffusion des réactifs dans les pores, qui se manifestent pour des produits pulvérulents, ne peuvent perturber le processus d'adsorption chimique ou de réaction catalytique réalisée sur le métal compact. Le mécanisme fondamental de la réaction est ainsi plus facilement atteint.

Pour ces raisons notamment, les méthodes que nous venons de décrire brièvement constituent des outils très précieux et puissants dans les investigations sur le mécanisme des réactions catalysées par des métaux.

CHAPITRE II

MESURE DU COEFFICIENT D'ACCOMODATION THERMIQUE

Plusieurs méthodes indirectes d'étude de la chimisorption que nous venons d'examiner auraient sans doute permis de mener à bien l'étude de l'adsorption chimique d'hydrogène sur des filaments d'alliages métalliques palladium-or.

Notre choix s'est porté sur la mesure du coefficient d'accomodation thermique qui présente l'avantage sur quelques autres méthodes de mettre en oeuvre des moyens techniques plus réduits.

De plus, cette méthode est généralement très sensible à l'état de propreté de la surface, et doit ainsi permettre de distinguer l'adsorption réalisée sur une surface propre, de celle produite sur une surface déjà recouverte d'une couche d'impuretés adsorbées.

Les caractéristiques d'adsorption d'une surface pouvant être radicalement changées par la présence d'une faible fraction d'une couche adsorbée de gaz, nos efforts ont porté plus particulièrement sur l'obtention d'un état de surface propre et bien défini pour chacun des filaments étudiés, avant l'introduction de l'adsorbat.

1°) - Définition du coefficient d'accomodation.

Lorsque des molécules gazeuses à la température T_1 et possédant une énergie moyenne E_1 frappent la surface d'un solide qui est à la température T_2, elles sont renvoyées dans le milieu gazeux avec une énergie E'_2 qui est différente de l'énergie E_2 qu'elles auraient dû acquérir si elles avaient accomodé leur énergie à la température T_2 du solide.

Le coefficient d'accomodation relatif à l'énergie totale de cha-

cune des molécules est donné par l'équation :

$$a = \frac{E'_2 - E_1}{E_2 - E_1} \qquad (1)$$

Il serait possible de définir trois coefficients d'accomodation correspondant aux énergies de translation, de rotation et de vibration d'une molécule polyatomique.

Au contraire, dans le cas d'une molécule monoatomique, le coefficient d'accomodation défini par la relation (1) correspond à l'énergie de translation, puisque c'est la seule forme d'énergie que présente une telle molécule. Comme l'énergie de translation d'une molécule est proportionnelle à sa température, le coefficient d'accomodation thermique relatif aux gaz monoatomiques aura pour expression :

$$a = \frac{T'_2 - T_1}{T_2 - T_1} \qquad (2).$$ C'est cette constante a qui fut appelée coefficient d'accomodation par Knudsen (39). Dans l'expression (2), T'_2 représente la température à laquelle les atomes de gaz monoatomique quittent la surface qu'ils ont frappée.

Dans le cas de molécules de gaz polyatomiques, les énergies totales ne sont pas proportionnelles aux températures et la formule (2) n'est alors qu'approchée. Schäfer (40) a développé une méthode nouvelle d'étude des coefficients d'accomodation thermique partiels de gaz polyatomiques correspondant aux trois formes d'énergie de ces gaz.

2°) - Méthodes de mesure des coefficients d'accomodation.

Plusieurs méthodes ont été utilisées pour mesurer les coefficients d'accomodation. La classification adoptée ici est celle de Devienne (41), auteur d'un travail très complet sur le coefficient d'accomodation et la conduction thermique dans les gaz raréfiés.

A) méthode basée sur la définition de l'émission spectrale d'un gaz raréfié porté à une température non homogène.

B) méthode utilisant les phénomènes radiométriques.

C) méthode basée sur la détermination de la quantité de chaleur échangée entre deux surfaces portées à des températures différentes dans un gaz raréfié.

Les deux premières méthodes, beaucoup moins utilisées que la troisième, seront exposées brièvement.

A) Mesures à partir de l'émission spectrale d'un gaz inégalement chauffé.

Cette méthode, due à Ornstein et Van Wyck (42) consiste à mesurer directement la vitesse des molécules après leur choc sur une paroi. Ce résultat est obtenu en créant une décharge électrique dans une couche d'hélium (sous très faible pression) située entre deux tubes de verre coaxiaux portés à deux températures différentes. L'examen du spectre émis par l'hélium dans une direction perpendiculaire à l'axe des tubes leur permettait de calculer un coefficient d'accomodation de l'hélium sur le verre. Selon ces auteurs, la valeur obtenue est relative à l'énergie des molécules situées dans le volume considéré, plutôt qu'à celle des molécules frappant une surface pendant un temps donné.

B) Mesures effectuées dans des appareils radiométriques.

Knudsen (43), le premier, a utilisé un appareil basé sur les forces radiométriques, qui comprenait un ruban de platine brillant d'un côté, noirci de l'autre. Le ruban était chauffé électriquement de manière à porter ses deux faces à la même température T_2 (déterminée par mesure de sa résistance électrique). La température T_1 du gaz dans lequel plongeait le ruban était également connue. Les valeurs a' et a" des coefficients d'accomodation du gaz sur le platine lisse et sur le platine noirci étaient déduites des pressions p' et p" exercées par le gaz sur les deux faces du ruban, à l'aide de l'expression suivante :

$$p' - p'' = \frac{1}{4} p \frac{T_2 - T_1}{T_1} (a' - a'')$$

p' et p" étaient déterminées au moyen du couple de torsion du fil de suspension du ruban.

L'appareil de Knudsen qui fait intervenir les forces radiométriques présente, de ce fait, l'intérêt de donner des valeurs de coefficients d'accomodation qui ne concernent que les énergies de translation. Par contre, sa méthode interdit de porter le ruban à haute température et il est de ce fait impossible de le dégazer correctement.

C) Mesures de la quantité de chaleur échangée entre deux surfaces portées à des températures différentes.

Le dispositif expérimental le plus utilisé est celui du fil chaud appelé aussi dispositif de Schleiermacher et employé par Roberts (44)(45) dans toutes ses expériences. C'est également celui que nous avons utilisé, aussi l'exposé de cette méthode sera-t'il fait en décrivant de façon détaillée l'appareillage imaginé et ses conditions d'utilisation pour la détermination des coefficients d'accomodation.

a) Principe-

Un fil métallique fin (catalyseur) est disposé au centre d'un tube de verre cylindrique. Le fil est maintenu à la température absolue T_2 par passage du courant électrique. Le tube de verre contenant le fil est immergé dans un bain thermostatisé (température absolue T_1). Les températures T_1 et T_2 sont choisies de telle sorte que la différence $T_2 - T_1$ soit comprise entre 10 et 30°C.

Le tube qui constitue l'ampoule réactionnelle contient un gaz monoatomique (néon par exemple) sous une pression suffisamment faible pour que le libre parcours moyen des atomes du gaz soit grand vis-à-vis du diamètre du tube. Lorsque cette condition est remplie, on peut admettre que les atomes de gaz qui frappent la surface du filament sont à la température T_1 et la quittent à la température T'_2. L'énergie perdue chaque seconde par l'unité d'aire du filament est de la forme :

$$\frac{p}{\sqrt{2\pi\, m\, kT_1}} \cdot 2\, k\, T'_2$$ où p désigne la pression du gaz, m le poids d'un atome de gaz et k la constante de Boltzmann.

En supposant qu'à l'équilibre le nombre d'atomes de gaz frappant le filament est égal à celui des atomes qui le quittent, l'énergie

fournie chaque seconde par le gaz à l'unité d'aire du filament a pour expression :

$$\frac{p}{\sqrt{2\pi\, m\, k\, T_1}} \cdot 2\, k\, T_1$$

La différence q_g entre ces deux énergies constitue la perte énergétique nette du filament due à la seule conduction thermique du gaz monoatomique, par unité de temps et de surface :

$$q_g = \frac{p}{\sqrt{2\pi\, m\, k\, T_1}} \cdot 2\, k\, (T'_2 - T_1)$$

La combinaison de cette relation et de l'expression (2) fournit alors :

$$q_g = \frac{a \cdot p}{\sqrt{2\pi\, m\, k\, T_1}} \cdot 2\, k\, (T_2 - T_1)$$

En multipliant le numérateur et le dénominateur de l'expression précédente par le poids atomique M du gaz inerte à la puissance 1/2, il vient :

$$q_g = \frac{a \cdot p}{\sqrt{M\, T_1}} \cdot \frac{\sqrt{2\, k\, N} \cdot (T_2 - T_1)}{\sqrt{\pi}}$$

où N désigne le nombre d'Avogadro.

Si la pression du gaz est exprimée en dynes par cm^2, la chaleur q_g perdue par le fil, en calories par seconde et pour une différence de température $T_2 - T_1$ de 1°C, est donnée par l'expression :

$$q_g = 1{,}74 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{a \cdot p}{\sqrt{M\, T_1}} \qquad (3)$$

Les quantités autres que a intervenant dans l'expression (3) sont déterminées expérimentalement, ce qui permet de calculer a.

Il est important de remarquer que les pertes calorifiques totales q du filament chauffé en présence du gaz comprennent la quantité de chaleur q_g fournie au gaz par le filament à la température T_2 et la perte de chaleur q_r du filament par rayonnement et par conduction à travers le fil. Ces trois grandeurs sont liées par la relation :

$$q = q_g + q_r \qquad (4)$$

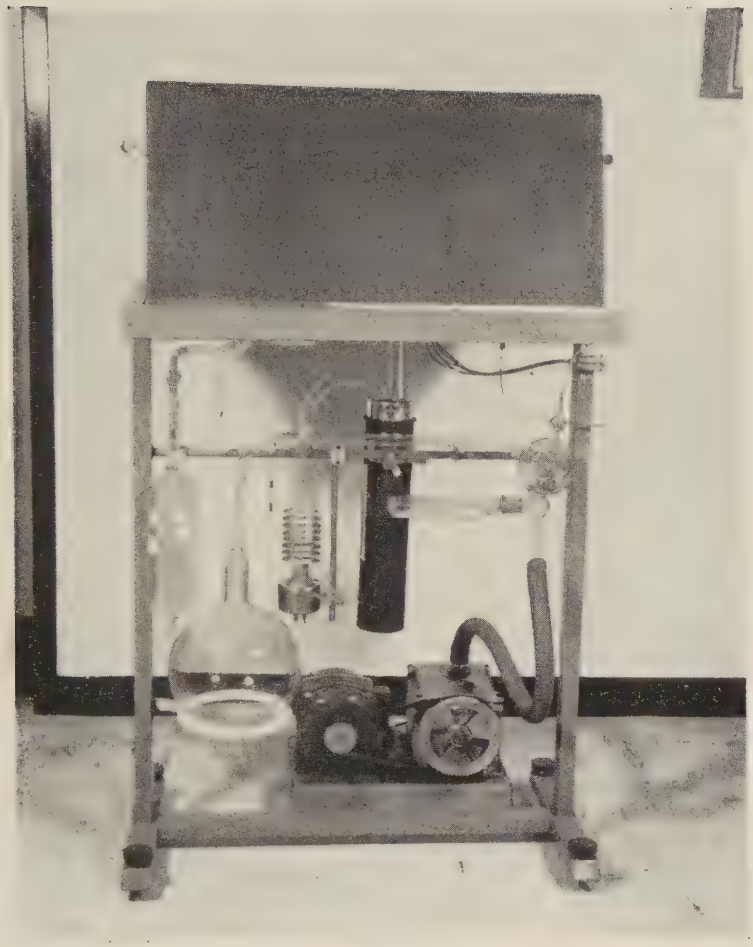


FIGURE 1. — Vue d'ensemble du dispositif d'étude du coefficient d'accomodation.

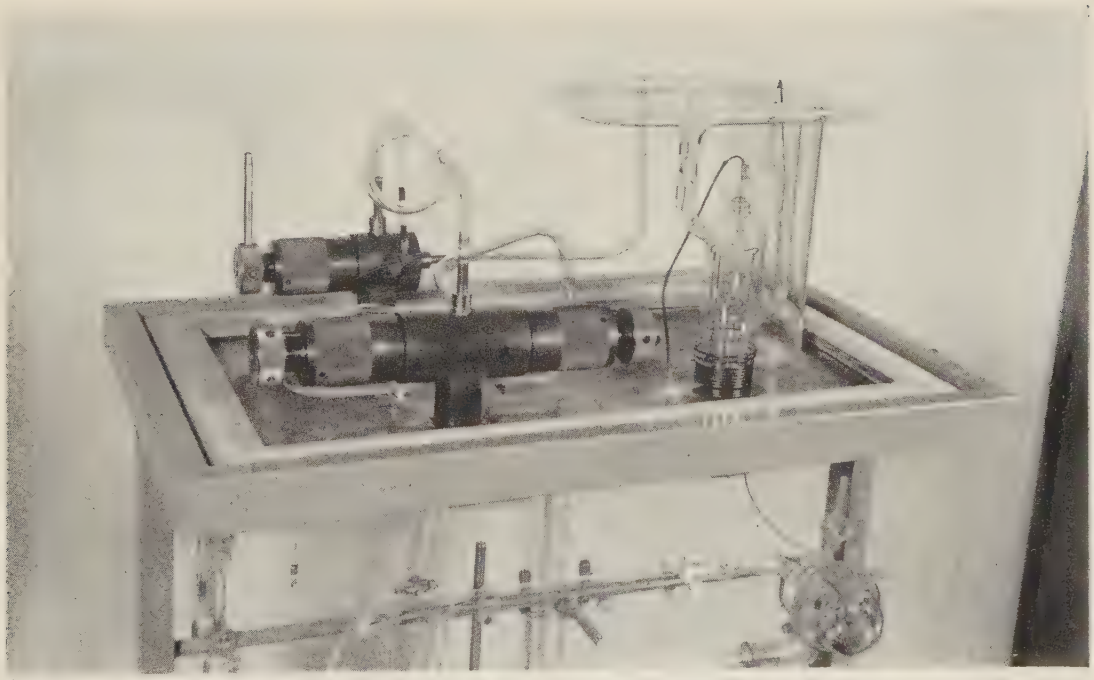


FIGURE 2. — Enceinte à vide très poussé et ampoule à coefficient d'accomodation (coiffe isolante enlevée)

q est obtenue à partir de l'énergie électrique fournie au filament placé dans l'atmosphère gazeuse et q_r à partir de cette énergie, mais en réalisant un vide poussé dans l'appareil et en portant le filament à la même température T_2.

La quantité q_g qui est la seule à intervenir dans l'expression (3), est obtenue en soustrayant q_r de q.

b) Description de l'appareillage -

L'appareil imaginé et réalisé par nos soins, dont la vue d'ensemble est donnée dans les figures 1 et 2 permet :

1) la réalisation de pressions finales de l'ordre de 10^{-9} mmHg dans l'enceinte réactionnelle, avant l'introduction du néon.

2) la détermination du coefficient d'accomodation du néon sur les filaments métalliques et des variations de ce coefficient qui résultent de l'admission de très faibles quantités de gaz diatomiques qui s'adsorbent.

Le dispositif expérimental comprend de ce fait deux parties distinctes :

- le système de production et de mesure de pressions d'environ 10^{-9} mm Hg.
- l'enceinte à vide très élevé et l'ampoule à coefficient d'accomodation contenant le filament métallique.

Système de production des vides poussés :

L'organe essentiel de tout dispositif capable de réaliser des pressions finales de l'ordre de 10^{-9} mm Hg est la vanne pour vide très élevé qui doit permettre d'isoler de la pression atmosphérique ou de pressions inférieures l'enceinte dans laquelle une très faible pression est obtenue.

Nous avons mis au point, en collaboration avec M. Bottazzi, une vanne métallique d'un type entièrement nouveau (46) (47)(48) dont le principe et les performances sont exposés dans le chapitre III.

Trois vannes de ce type (V_1, V_2, V'_2) équipent l'appareillage de la figure 2.

L'enceinte à vide primaire (partie inférieure de la figure 1)

comprend (schéma de la figure 3) une pompe mécanique marque Beaudoin qui donne un vide limite de l'ordre de 10^{-3} mm Hg, associée à une pompe à diffusion d'huile à deux étages dont le vide limite est 10^{-7} mm Hg lorsque le fluide utilisé est l'huile C 627, marque Apiezon. Le corps de la pompe à diffusion est un cylindre en verre pyrex, alors que les deux étages à l'intérieur sont en acier inoxydable. Des ailettes en aluminium assurent la condensation des vapeurs d'huile par l'air ambiant. L'ébullition de l'huile, douce et régulière, est obtenue par chauffage électrique.

Le vide atteint par la pompe primaire est mesuré par la jauge de Pirani J_3 marque LKB. Une jauge à ionisation I_2 marque CSF, modèle EJ 1011, du type Bayard-Alpert est destinée à contrôler le bon fonctionnement de la pompe à diffusion et à mesurer le vide limite que celle-ci permet d'atteindre. Sa présence n'est plus indispensable lorsque le chauffage de l'huile de la pompe à diffusion a été convenablement réglé (elle ne figure pas, pour cette raison, sur l'appareillage de la figure 1).

Le groupe de pompage comprend également un piège à anhydride phosphorique destiné à protéger l'huile de la pompe à palettes de la vapeur d'eau qui est désorbée lors d'un chauffage de l'appareil (désorption intervenant surtout après des soudures effectuées sur la verrerie de l'ensemble).

Un volant de vide permet le fonctionnement continu de la pompe à diffusion sans l'intervention constante de la pompe primaire. Un piège à azote liquide permet d'abaisser de $3 \cdot 10^{-7}$ à $1 \cdot 10^{-7}$ mm Hg le vide limite de la pompe à diffusion.

Le volume situé entre l'enceinte à vide très élevé et le groupe de pompage, appelé ensuite "volume intermédiaire", comprend trois vannes pour vide très élevé (V_1, V_2, V'_2). L'une d'elles (vanne simple V_1) est une vanne à un seul pointeau, dont le rôle est d'isoler l'enceinte à vide très élevé du volume intermédiaire. Les deux autres vannes (vanne double V_2, V'_2) ont été réalisées sous forme d'une vanne unique à deux pointeaux. Cette technique a permis de réduire le nombre de joints d'étanchéité K (figure 11) décrits plus loin. La vanne V_2 est un dispositif d'arrêt entre le volume intermédiaire et le groupe de pompage. La vanne V'_2 est reliée

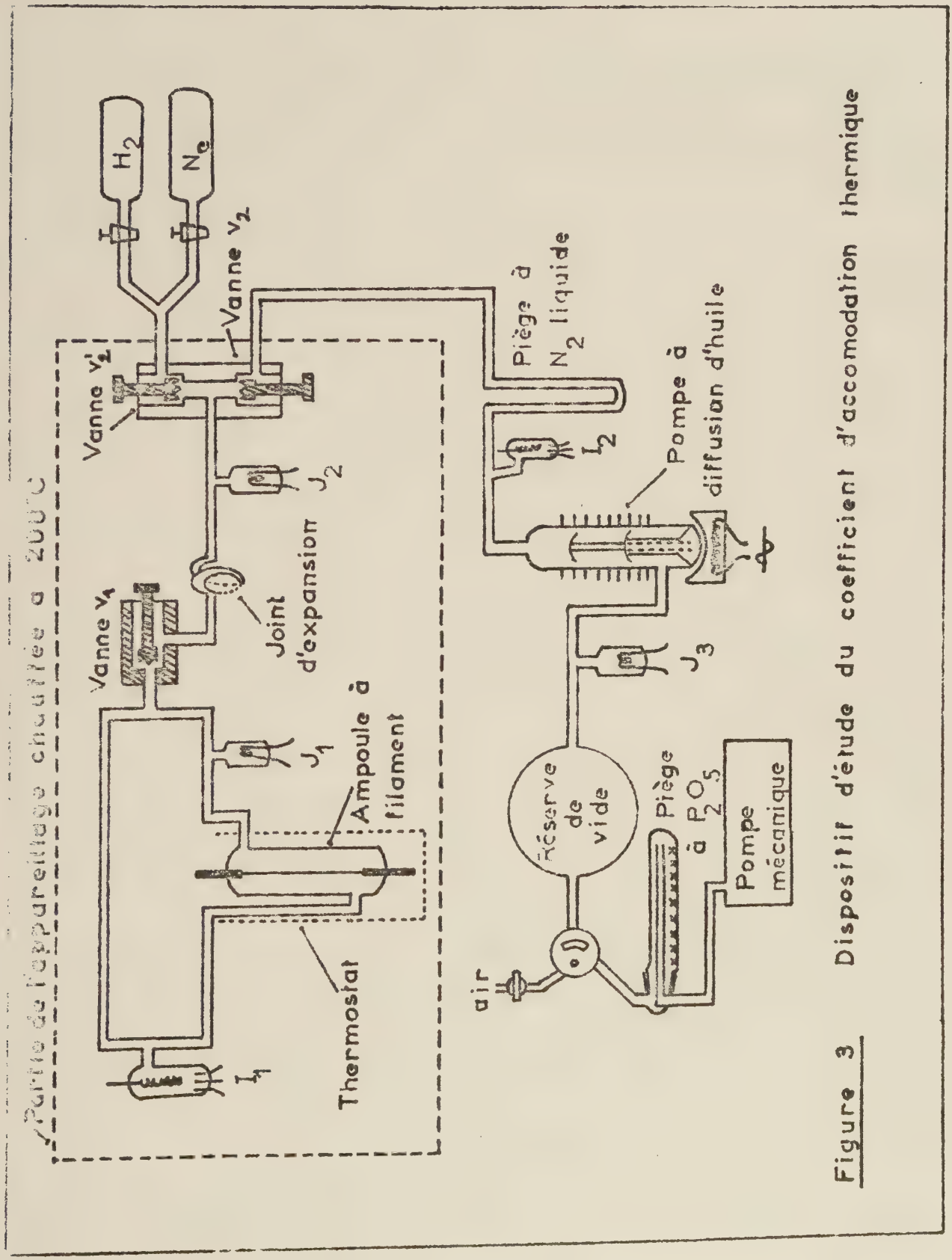


Figure 3 Dispositif d'étude du coefficient d'accomodation thermique

d'une part au volume intermédiaire et d'autre part aux réservoirs de gaz. L'ensemble de la vanne double (V_2, V'_2) permet d'introduire un gaz dans le volume intermédiaire, sous une pression mesurée au moyen de la jauge de Pirani J_2.

Le tube pyrex en forme de spire absorbe les dilatations qui se produisent lorsqu'une partie de l'appareil est portée à 200°C en vue d'un dégazage.

Du néon et de l'hydrogène spectroscopiquement purs sont stockés sous la pression atmosphérique dans des ballons en verre pyrex d'un litre, munis d'un marteau magnétique. Ces gaz ont été fournis par la Société l'Air Liquide. Deux robinets graissés sont soudés aux réservoirs de gaz, évitant ainsi l'utilisation d'une vanne par bouteille de gaz et le chauffage à 200°C de la vanne V'_2 en présence d'hydrogène qui rend fragile et poreux le cuivre à chaud.

Les trois vannes, l'enceinte à vide très élevé et une partie du volume intermédiaire sont coiffées par un four durant la totalité du dégazage (figure 1). L'élément chauffant est une résistance de 1500 watts disposée sur le même plan horizontal que les vannes. Ce dispositif permet de porter l'ensemble à dégazer, de la température ambiante à 200°C, en 30 minutes environ. La résistance chauffante est alimentée "tout ou rien" par l'intermédiaire d'un régulateur électronique Sensilab type Pa sf, marque Brion-Leroux. Le thermocouple chromel-alumel pour la mesure de la température est placé dans l'air, sous la coiffe isolante.

La conductance de fuite extrêmement faible de chacune de ces vannes, de l'ordre de 10^{-19} l/sec, permet de maintenir pendant plusieurs jours une pression résiduelle de 10^{-9} mm Hg dans l'enceinte à vide très élevé, alors que s'exerce une pression réduite quelconque ou même la pression atmosphérique dans le reste de l'appareillage.

Enceinte à vide très élevé -

Le volume de cette enceinte est d'environ 1 litre. Il comprend (figure 2, schéma de la figure 3), à partir de la vanne simple V_1, une jauge

de Pirani J_1, l'ampoule à filament et une jauge à ionisation I_1 du même type que I_2.

Les deux manomètres I_1 et J_1 sont capables de supporter sans inconvénient un chauffage prolongé à 200°C. Ils permettent la mesure des pressions comprises entre 10^{-10} et 100 mm de mercure.

Le schéma de l'ampoule à filament est conforme à la figure 4. C'est essentiellement un tube cylindrique contenant un fil métallique de 0,07 mm de diamètre et de longueur comprise entre 16,0 et 17,5 cm. La to-

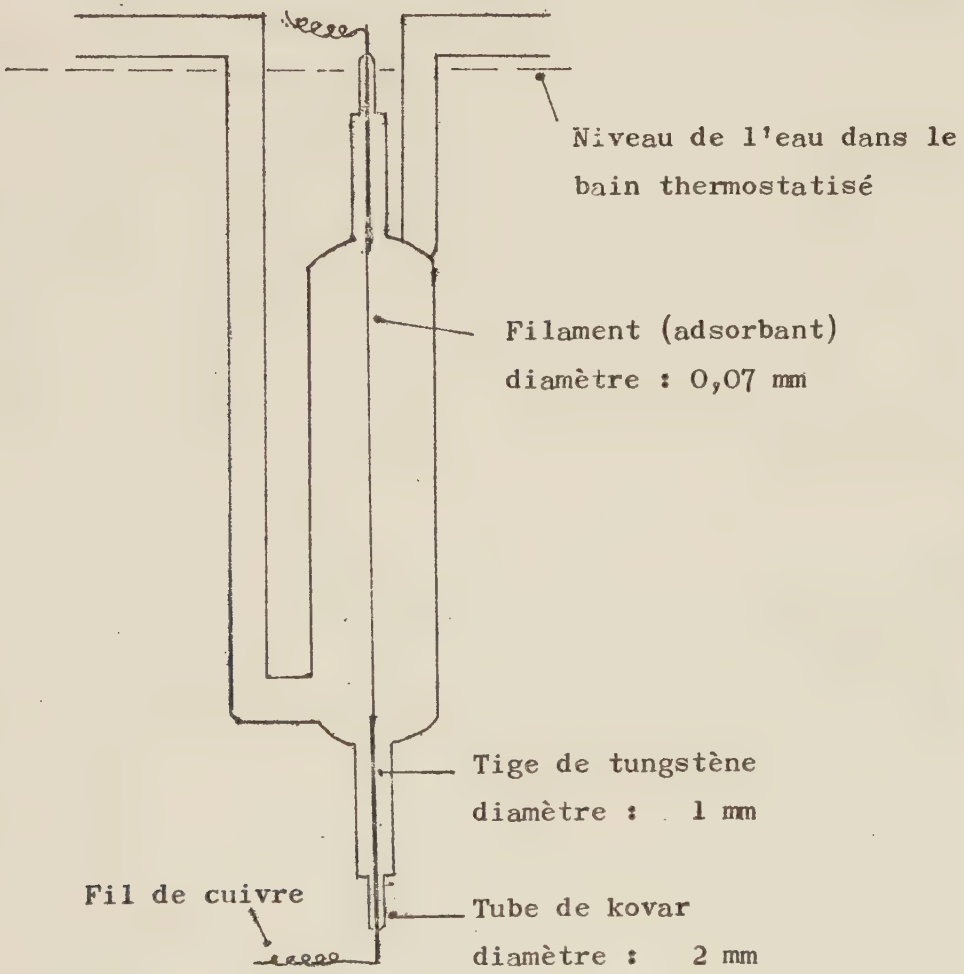


Figure 4 : Ampoule réactionnelle pour l'étude du coefficient d'accomodation thermique.

talité du fil est située dans la partie cylindrique de l'ampoule; le contact filament-gaz est de ce fait excellent. Le fil est relié à chaque extrémité à une tige en tungstène de 1 mm de diamètre au moyen de brasures à l'argent ; les deux tiges en tungstène sont soudées aux tubes en kovar des raccords kovar-pyrex et aux fils de cuivre d'amenée du courant électrique par le même procédé.

Durant les mesures, l'ampoule réactionnelle est immergée dans un bain d'eau thermostatisé à la température T_1 au 1/20 de degré près environ au moyen d'un ultra-thermostat marque Colora.

L'ampoule réactionnelle différe de celle utilisée par Roberts (figure 5) par l'absence d'un ressort à une extrémité du filament, destiné à tendre le fil. Sa suppression présente l'avantage de pouvoir calculer plus exactement les pertes de chaleur terminales du filament et sa présence n'est pas indispensable pour avoir une longueur de fil rectiligne entre les deux tiges en tungstène.

Les filaments de tungstène et d'alliages palladium-or de compositions variables de 10 en 10 % ont été fournis par le Comptoir Lyon-Alemand. Leur diamètre est de 0,07 mm à 2 % près environ.

Nous n'avons pas disposé autour de l'ampoule réactionnelle des pièges à charbon et à azote liquide destinés à éliminer les impuretés gazeuses désorbées par les parois en verre, comme l'ont fait Roberts (44) puis Eggleton et Tompkins (49). Ces précautions sont sans doute indispensables pour éviter la contamination d'un filament qui a été dégazé par flashage sous une pression au moins égale à 10^{-7} mm Hg (cas des expériences de Roberts et d'Eggleton et Tompkins). Elles ne sont pas nécessaires lorsque le fil a été dégazé sous une pression d'environ 10^{-9} mm Hg à une température suffisamment élevée. La théorie cinétique des gaz permet en effet de prévoir que sous une pression de 10^{-9} mm Hg, le temps de formation d'une couche complète d'impuretés sur une surface métallique non contaminée est d'une heure environ (au lieu d'une seconde sous 10^{-6} mm Hg). Ce laps de temps, très supérieur à celui qu'exige d'introduction d'un adsor-

bat gazeux, permet d'étudier l'adsorption sur une surface propre.

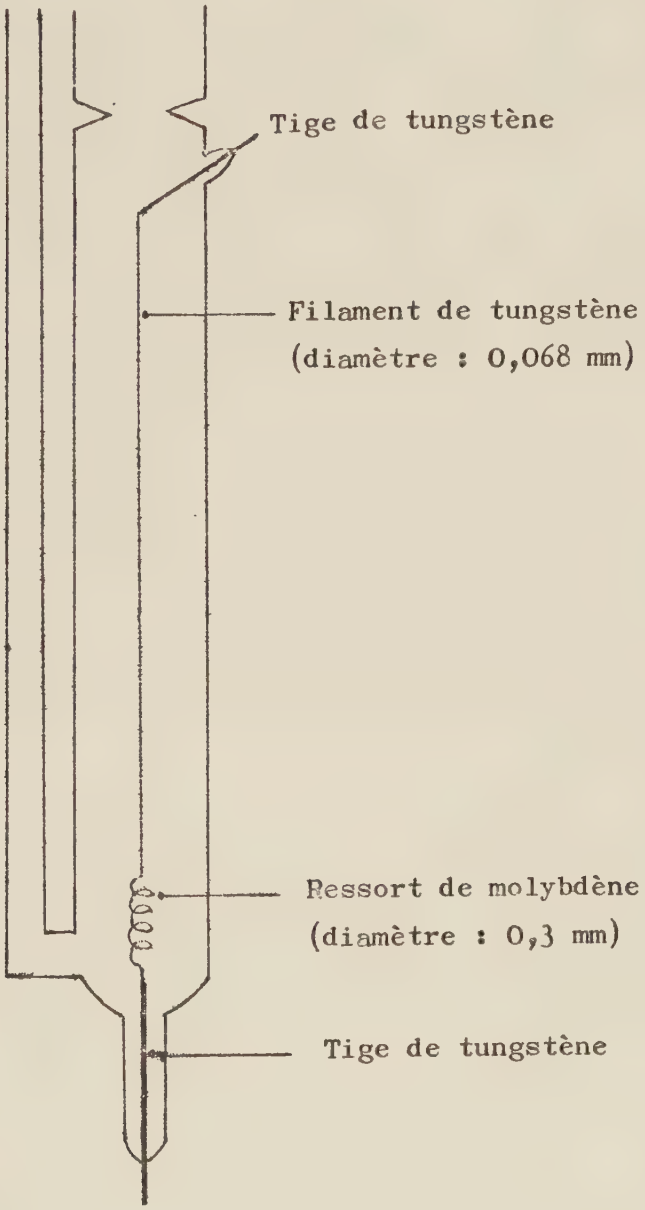


Figure 5 : Ampoule réactionnelle de Roberts pour l'étude du coefficient d'accomodation.

c) - Conditions d'utilisation de l'appareillage.

Obtention dans l'enceinte à vide très élevé d'une pression de 10^{-9} mm Hg.

Le processus d'une telle opération diffère très peu de celui qui sera développé dans le chapitre suivant.

La rampe à vide très élevé comprend l'ampoule munie du filament sur lequel on se propose d'étudier l'adsorption d'hydrogène. Les obturateurs des trois vannes sont ouverts. Il est alors procédé à l'évacuation de l'ensemble pendant plusieurs heures, à l'aide de la pompe à palettes et de la pompe à diffusion d'huile.

En l'absence de fuites, le four est disposé au-dessus d'une partie de l'appareillage (figure 1) et l'opération de dégazage à 200°C est poursuivie pendant 5 à 6 heures. Cette durée est environ double de celle qui est nécessaire dans le cas d'un appareil ne comprenant qu'une seule vanne, car la vitesse d'écoulement des molécules désorbées par les parois chauffées à 200°C en direction du groupe de pompage, est plus lente dans ce dispositif, du fait des chicanes successives que constituent les vannes V_1, V_2' et V_2.

Quelques minutes avant l'arrêt du chauffage,de l'azote liquide est mis dans le piège proche de la pompe à diffusion d'huile.

Environ une demi-heure après l'arrêt du chauffage, l'enveloppe coiffant toujours l'appareil, le dégazage par bombardement électronique des éléments métalliques de la jauge à ionisation I_1 est réalisé. Le filament de l'ampoule réactionnelle est également porté à l'incandescence par passage d'un courant électrique.

A la fin de ce dégazage, l'air sous la coiffe est à 70°C environ, et les vannes à 120°C. La coiffe isolante enlevée, le dispositif d'obturation de chacune des trois vannes est actionné. Une pression d'environ $2 \cdot 10^{-7}$ mm Hg existe alors dans l'enceinte à vide très élevé et dans le volume intermédiaire.

Après refroidissement des parois de l'enceinte à vide très élevé par l'air ambiant jusqu'à la température ordinaire, la pression dans cette enceinte est un peu inférieure à $2 \cdot 10^{-7}$ mm Hg, du fait de l'action pompante des parois (voir chapitre III). L'opération de pompage ultérieur et la mesure de la pression dans le domaine de 10^{-7} à 10^{-9} mm Hg sont effectuées au moyen de la jauge à ionisation I_1 qui fonctionne comme pompe ionique. Pour atteindre, au bout de trois quarts d'heure environ, une pression résiduelle de l'ordre de 10^{-9} mm Hg, il est nécessaire de dégazer par intermittence le filament de l'ampoule à coefficient d'accomodation. Les molécules ainsi désorbées du filament chauffé à l'incandescence sont transformées en ions positifs dans la jauge à ionisation, ions fixés par les parois et le collecteur d'ions de la jauge chargés négativement.

La pression finale obtenue, de l'ordre de 10^{-9} mm Hg, est légèrement supérieure à celle atteinte dans un dispositif muni d'une seule vanne (47)(48). Cette différence peut s'expliquer en remarquant que la rampe à vide très élevé a un volume environ triple de celui du dispositif précédent, que les tiges de tungstène auxquelles est soudé le filament ne peuvent être chauffées à l'incandescence et qu'après une opération de dégazage à 200° C, la pression dans l'enceinte à vide très poussé est un peu plus élevée que celle qui est établie dans le dispositif à une vanne.

Comme il est précisé au chapitre IV, la pression limite réalisée par la jauge à ionisation est de l'ordre de 10^{-9} mm Hg lorsque le filament de l'ampoule à coefficient d'accomodation est en tungstène ou en alliage riche en palladium, et elle est comprise entre 10^{-8} et $5 \cdot 10^{-9}$ mmHg dans le cas de filaments riches en or.

Mesures de la résistance du filament -

Le filament de résistance R_x constitue une branche d'un pont double de Thomson, marque A O I P, type B.20. Une résistance étalon R_E d'un ohm constitue la résistance de référence. La mesure de la chute de tension aux bornes de cette résistance étalon à l'aide d'un potentiomètre de précision A O I P, type P. 12, permet de calculer aussi l'intensité du

courant continu qui parcourt le circuit (figure 6).

La totalité des mesures de résistance du filament sont effectuées en utilisant comme courant de chauffage du filament à la température T_2, le courant de mesure du pont de Thomson.

Deux galvanomètres A O I P, l'un du type G 223 à plusieurs sensibilités, l'autre du type G 601 constituent les appareils de zéro du pont de Thomson et du potentiomètre respectivement.

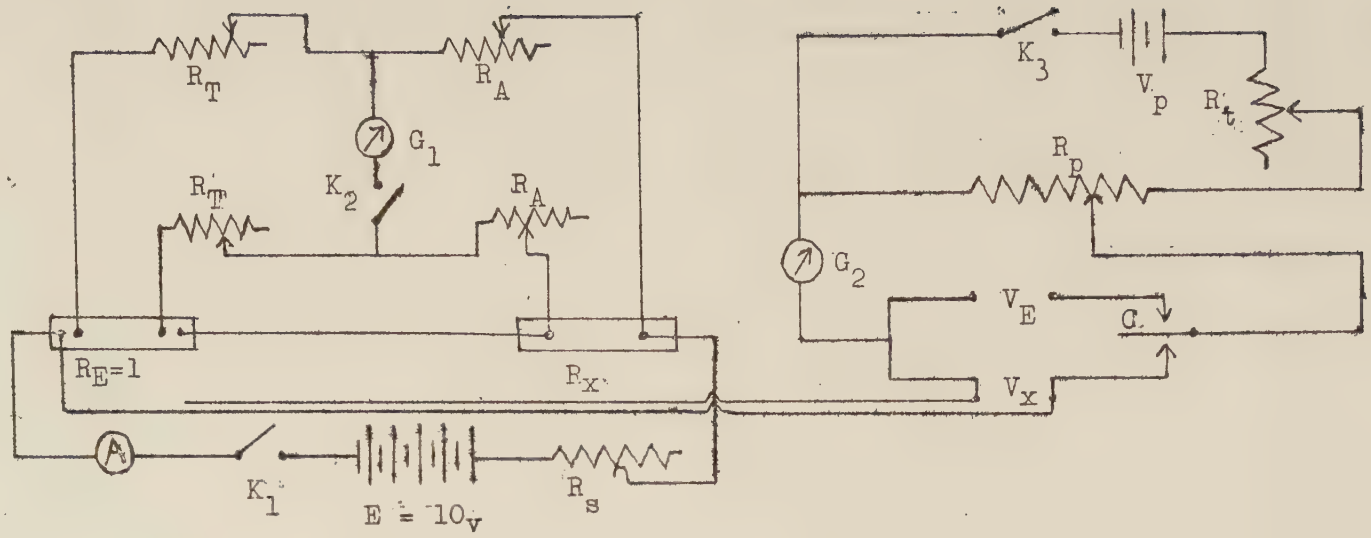
Ce montage permet de mesurer la résistance du filament et l'intensité du courant qui le parcourt avec une précision comprise entre le 1/10.000 et le 1/1.000 de sa valeur. La résistance des fils de cuivre reliant la cellule au pont de Thomson et des tiges de tungstène auxquelles est soudé le filament, est mesurée à 1/1.000 d'ohm près.

Les manipulations suivantes, nécessaires à la détermination du coefficient d'accomodation du néon vis-à-vis d'un filament de tungstène par exemple, doivent être effectuées :

1°) L'ampoule réactionnelle étant sous une pression de 10^{-9} mmHg (obturateur de la vanne V_1 fermé) et le bain thermostatisé à la température T_1 (298° K), le filament est porté à la température T_2, supérieure de 10 à 30°C à celle du bain d'eau dans lequel plonge l'ampoule. La température T_2 est mesurée à partir de la résistance R_{T_2} du filament. L'intensité du courant continu constant nécessaire pour obtenir cet écart de température $T_2 - T_1$ permet de calculer les pertes de chaleur q_r du fil, par rayonnement et par conduction à travers sa masse.

2°) Les obturateurs des vannes V_1 et V_2 étant en position fermée, celui de la vanne V'_2 en position ouverte, du néon est introduit dans le volume intermédiaire sous une pression de quelques mm Hg mesurée au moyen de la jauge de Pirani J_2. Ces jauges sont livrées étalonnées pour un certain nombre de gaz, dont le néon.

En ouvrant très progressivement l'obturateur de la vanne V_1, du néon sous 0,1 mm Hg est introduit dans l'enceinte à vide très élevé ; sa pression est mesurée au moyen de la jauge de Pirani J_1.



Pont double de Thomson, AOIP type B.20

Potentiomètre de précision, AOIP type P.12

R_s : rhéostat

E : source de tension continue de 10 volts

A : ampèremètre à courant continu

R_E : résistance étalon d'un ohm

R_x : résistance du filament à mesurer

R_T : bras fixes du pont

R_A : bras variables du pont

G_1 : galvanomètre à spot, AOIP type G.223

K_1 : interrupteur à contact enclenché

K_2 : interrupteur à contact à retour automatique

R_t : résistance de tarage

R_p : résistances du dispositif potentiométrique

V_E : tension de 1,0191 v donnée par une pile étalon

V_x : tension variable mesurée aux bornes de la résistance étalon R_E

C : clé d'inversion

K_3 : interrupteur à contact à retour automatique

G_2 : galvanomètre à spot, AOIP type G.601

V_p : tension continue de 3 volts

Figure 6 : Schéma de principe du dispositif de mesure des résistances et des tensions

Au bout d'une demi-heure environ, durée suffisante pour que le néon sous 0,1 mm Hg soit à la température T_1 dans l'ampoule réactionnelle, le filament métallique est porté durant une minute à une température de l'ordre de 2200°C mesurée à l'aide d'un micropyromètre optique Ribaud, type micropyri, à disparition de filament. Le courant électrique nécessaire à ce flashage, de l'ordre d'un ampère, fourni par une source de courant alternatif est appliqué aux deux extrémités du filament qui a été déconnecté du pont de Thomson.

Quelques minutes après la cessation du chauffage, le filament est à nouveau connecté au pont et parcouru par un courant constant tel que sa température soit la température T_2 qu'il avait sous vide dans la première expérience. Le courant du chauffage doit être plus élevé, car aux pertes calorifiques q_r du filament sous vide, s'ajoutent maintenant les pertes q_g par conduction thermique du néon. Dès la cessation de la perturbation thermique du gaz et du fil due au flashage, la variation de la résistance du filament avec le temps est mesurée. Durant ces mesures, l'intensité du courant et la température T_1 du bain sont maintenues rigoureusement constantes. Il se produit une diminution de la résistance du filament en fonction du temps qui est due à la pollution de sa surface (44).

En effet, cette modification de la résistance du filament peut s'expliquer en supposant que les chocs élastiques qui se produisent entre les atomes du gaz monoatomique et la surface de l'adsorbant dans le cas d'un filament propre, deviennent moins nombreux lorsque la surface est polluée. Ils sont remplacés par des chocs s'accompagnant d'un échange énergétique entre le gaz et le solide. La température T'_2 à laquelle repartent les atomes qui ont frappé le filament est de ce fait plus élevée pour une surface contaminée que pour une surface propre, ce qui se traduit par un refroidissement plus important du filament et finalement par une diminution appréciable de sa résistance.

La détermination précise de l'écart de température moyen du filament $\overline{\tau} = T_2 - T_1$ à un instant quelconque est obtenue au moyen de l'expression :

$$\bar{t} = \frac{R_{T_2} - R_{T_1}}{\alpha \cdot R_{273}} \quad (5)$$ où R_{T_2}, R_{T_1} et R_{273} désignent les valeurs de la résistance du filament aux températures absolues T_2, T_1 et à 273°K, α le coefficient de température de résistance du filament.

Sans qu'il soit procédé à une modification quelconque des conditions expérimentales, R_{T_1}, résistance du fil à la température T_1 du bain c'est-à-dire pour un courant de chauffage nul, est obtenue immédiatement après en mesurant les variations de la résistance du filament avec le courant pour des intensités décroissantes, jusqu'à la limite de sensibilité des appareils de mesure. Une extrapolation pour un courant nul fournit R_{T_1}. La résistance R_{273} du fil à 0°C est reliée à R_{T_1} et au coefficient α par l'expression :

$$R_{273} = \frac{R_{T_1}}{1 + \alpha(T_1 - 273)} \quad (6)$$

3°) Le néon sous la pression de 0,1 mm Hg étant maintenu dans l'enceinte à vide très élevé, le coefficient de température de résistance du fil est mesuré en portant le bain d'eau à une température T'_1 supérieure d'une vingtaine de degrés à la température T_1. La résistance $R_{T'_1}$ du filament, pour un courant nul, est déterminée comme précédemment. α est donné par l'expression :

$$\alpha = \frac{R_{T'_1} - R_{T_1}}{R_{T_1} \cdot T'_1 - R_{T'_1} \cdot T_1} \quad (7)$$

Il n'est procédé à aucune opération de flashage du filament entre les déterminations de R_{T_1} et $R_{T'_1}$, ce qui évite d'introduire une erreur dans la mesure de α, dûe à la variation des propriétés du filament avec le chauffage à l'incandescence.

4°) Sans modifier la pression du néon dans l'enceinte à vide très élevé, la température de l'eau du bain thermostatisé est ramenée à la valeur T_1 (298°K). Le fil est alors chauffé à l'incandescence durant 1 minute à la même température que dans l'expérience n°2. Puis il est relié au pont de Thomson et un courant constant, suffisant pour produire un écart de température $\bar{t}$ de 0,5 degré seulement, le parcourt. Les mesures de la

resistance qui sont alors effectuées montrent qu'après quelques minutes, la résistance du filament est rigoureusement stable. Cette quatrième expérience présente la particularité d'être insensible à une variation du coefficient d'accomodation du néon due à la contamination du fil après l'opération de flashage.

Comme les températures T_2 et T_1 sont très peu différentes, la température T'_2 nécessairement comprise entre T_1 et T_2 est également très voisine de ces deux grandeurs. Dans ces conditions, la valeur de la résistance du filament, après la perturbation thermique due au flashage, est peu différente de la valeur de la résistance à la température du bain R_{T_1} et les modifications de l'état de la surface du filament qui adsorbe des impuretés sont pratiquement sans influence sur la résistance de celui-ci. L'expérience n° 4 fournit ainsi le temps à partir duquel les variations de la résistance du fil, pour une valeur de $\bar{\varepsilon}$ comprise entre 10 et 30°C, ne doivent plus être attribuées à la perturbation thermique causée par le flashage, mais à l'adsorption d'impuretés gazeuses à la surface du filament.

Remarque : Dans le cas de l'étude de la variation du coefficient d'accomodation du néon vis-à-vis du tungstène ou d'un alliage Pd-Au, variation consécutive à l'introduction d'une faible quantité d'hydrogène dans l'enceinte à filament, le processus expérimental décrit pour la mesure du coefficient d'accomodation du néon sur ces mêmes filaments métalliques n'est pas modifié, mais comporte une manipulation supplémentaire :

5°) le néon sous la pression de 0, 1 mm Hg est maintenu dans l'enceinte à vide très élevé, alors que le gaz restant dans le volume intermédiaire est éliminé par les pompes, la vanne V_2 étant ouverte. Une pression de l'ordre de 10^{-7} mm Hg est réalisée dans le volume intermédiaire, la vanne V_2 est fermée, puis de l'hydrogène est introduit dans ce volume à la pression de quelques mm Hg, mesurée à la jauge de Pirani J_2.

Le filament de l'ampoule réactionnelle est porté à incandescence comme dans les expériences n°s 2 et 4, puis un courant constant parcourant le filament, la diminution de la résistance du fil avec le temps est mesurée. La valeur de $\bar{\varepsilon}$ est comprise entre 10 et 30°C. Lorsque la résistance

du filament est devenue sensiblement constante, ce qui correspond à une valeur bien déterminée du coefficient d'accomodation du néon, de l'hydrogène est introduit dans l'enceinte contenant le néon sous une pression de l'ordre de quelques millièmes de mm Hg, en actionnant progressivement le dispositif d'ouverture de la vanne V_1. La nouvelle valeur de la résistance est mesurée. La jauge de Pirani J_1 étalonnée pour des mélanges gazeux de néon et d'hydrogène permet de connaître avec précision la composition du mélange des deux gaz.

L'étalonnage proprement dit des jauges de Pirani pour des mélanges gazeux sera décrit ultérieurement.

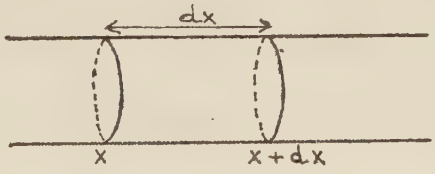
3°) - Méthode de calcul des coefficients d'accomodation.

La méthode de calcul de Roberts (44) est utilisée dans ce travail. Les quantités q et q_r figurant dans l'équation (3) doivent être déterminées :

$$q_g = q - q_r = 1{,}74 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{a \quad p}{\sqrt{M \quad T_1}} \qquad (3)$$

- Détermination de q - La perte de chaleur totale du filament, q, est relative à l'ampoule réactionnelle remplie de néon sous une pression de 0,1 mm Hg.

Considérons l'élément de filament de longueur dx situé entre les distances x et x + dx d'une extrémité du filament :



Lorsque le filament parcouru par un courant continu constant i a atteint une température moyenne constante T_2, il est possible d'écrire pour l'élément de longueur dx :

$$K A \frac{d^2 t_2}{d x^2} dx + \frac{1}{4{,}18} i^2 \rho_{T_1} (1 + \alpha t) \frac{dx}{A} - 2\pi r q t \, dx = 0 \quad (8),$$

équation dans laquelle les deux premiers termes représentent l'augmenta-

tion de chaleur de l'élément dx du filament par conduction et par effet joule et le troisième la perte de chaleur totale de cet élément. K est la conductivité thermique du métal constituant le filament, A l'aire de la section droite du filament, t l'excès de température du filament à l'abscisse x par rapport aux extrémités et au gaz supposés à la même température T_1, i l'intensité du courant, ρ_{T_1} la résistance spécifique du filament à la température T_1 du bain, α le coefficient de température de résistance du filament, r son rayon et q la perte de chaleur du filament en présence de néon par unité de surface et [illegible] de différence de température $\bar{t}$.

En posant $\begin{cases} n = \dfrac{1}{4,18} \cdot \dfrac{i^2 \rho_o}{K A^2} \\ m = \dfrac{2\pi rq}{KA} - \alpha n \end{cases}$ (9), l'équation (8)

peut s'écrire : $\dfrac{d^2 t}{d x^2} - mt + n = 0$ (10)

Si ℓ désigne la longueur du filament, t est nul aux deux extrémités de celui-ci (x = 0 et x = ℓ) et, si m est positif, la solution de l'équation (10) est :

$$t = \frac{n}{m}\left\{ \frac{e^{\ell\sqrt{m}} - 1}{e^{\ell\sqrt{m}} - e^{-\ell\sqrt{m}}} \cdot (e^{x\sqrt{m}} - e^{-x\sqrt{m}}) + 1 - e^{-x\sqrt{m}} \right\} \qquad (11)$$

L'excès de température moyen $\bar{t}$ du filament, $\frac{1}{\ell}\int_0^{\ell} t\,dx$, est donné par la relation (12) :

$$\bar{t} = \frac{n}{m}\left\{ 1 + \frac{2}{\ell\sqrt{m}} \cdot \frac{(e^{\ell\sqrt{m}} - 1)(e^{-\ell\sqrt{m}} - 1)}{e^{\ell\sqrt{m}} - e^{-\ell\sqrt{m}}} \right\} \qquad (12)$$

Si m est négatif, il faut écrire $m' = -m = \alpha n - \frac{2\pi rq}{KA}$ et l'équation (12) devient :

$$\bar{t} = \frac{n}{m'}\left\{ \frac{\sin \ell\sqrt{m'}}{\ell\sqrt{m'}} + \frac{(1 - \cos \ell\sqrt{m'})^2}{\ell\sqrt{m'} \sin \ell\sqrt{m'}} - 1 \right\} \qquad (12')$$

L'excès de température moyen du filament $\bar{t}$ est déterminé expérimentalement au moyen de l'expression (5). Il serait très difficile en substituant dans l'une des équations (12) ou (12') la valeur de $\bar{t}$ ainsi

obtenue, de déterminer directement m, puis q à partir de l'expression (9) dans laquelle toutes les grandeurs autres que q sont connues ; il est de ce fait nécessaire de calculer à partir des équations (12) ou (12'), selon que m est positif ou négatif, les valeurs de $\bar{t}$ correspondant à un certain nombre de valeurs supposées connues de q. La courbe $\bar{t} = f(q)$ est alors tracée. La valeur de q qui correspond à la valeur de $\bar{t}$ mesurée est obtenue par intrapolation sur la courbe de la variation de $\bar{t}$ en fonction de q. (figure 17 dans le cas d'un filament de tungstène)

- Détermination de q_r - Les pertes calorifiques du filament qui ne sont pas dues à la conduction thermique du gaz, comprennent les pertes q_r par rayonnement et par conduction à travers le filament.

La quantité q_r est déterminée de la même façon que q, en remplaçant dans l'équation (9) i par la valeur numérique de l'intensité du courant nécessaire à maintenir, sous une pression de l'ordre de 10^{-9} mm Hg, le filament à la même température T_2 qu'en présence du néon.

Dans l'ampoule réactionnelle utilisée par Roberts (figure 5) le filament de tungstène est tendu entre une tige de tungstène de capacité calorifique élevée et un ressort de molybdène. Ce ressort de faible diamètre (0,03 cm) et de grande longueur (15,5 cm) se comporte comme un véritable "isolant thermique" entre l'extrêmité du filament à laquelle il est soudé et la tige de tungstène située à la partie inférieure de la cellule. Du fait de cette résistance à l'élimination des calories du filament vers la tige de tungstène inférieure, due à la présence du ressort de molybdène, la température moyenne du filament est plus élevée de $\Delta\bar{t}$ degrés que la température qui doit intervenir dans les expressions (12) ou (12').

Par contre, le filament de notre ampoule à coefficient d'accomodation (figure 4) est soudé directement à deux tiges de tungstène de haute capacité calorifique. Il est alors permis de supposer que les extrêmités du filament sont à la température T_1 du bain d'eau et que par conséquent $\Delta\bar{t}$ est nul.

- Remarque - Dans la mesure des coefficients d'accomodation

thermique, des filaments très fins sont employés comme adsorbant car les pertes par conduction à travers le filament sont proportionnelles au carré de son diamètre, contrairement aux pertes par conduction thermique à travers le gaz et par rayonnement qui varient avec la puissance 1 du diamètre du filament. Les pertes de chaleur totales d'un filament de très faible diamètre se font donc surtout par conduction à travers le gaz et la valeur de q_r est très faible devant q_g.

Des illustrations de cette méthode de calcul des coefficients d'accomodation sont données au chapitre IV.

4°) - Valeurs des coefficients d'accomodation.

De nombreux résultats de mesure des coefficients d'accomodation doivent être admis avec prudence car ils ont été calculés à l'aide de formules souvent approchées et également du fait de la complexité de certaines ampoules réactionnelles contenant plusieurs tiges ou fils auxiliaires en plus du filament adsorbant. Enfin l'état de surface a une importance primordiale sur les valeurs numériques trouvées.

D'après Devienne (41), lorsque l'on rassemble les valeurs indiquées par divers expérimentateurs sur un même coefficient d'accomodation, on est stupéfait de voir qu'il existe des différences extraordinaires dans les valeurs numériques et que des auteurs indiquant une erreur probable de l'ordre de quelques millièmes ont des résultats différant parfois de ceux d'autres auteurs donnant une précision analogue, du simple au double.

Ainsi Bremner (50), après une étude critique du procédé de nettoyage des filaments par flashage utilisé par Roberts, parvient à la conclusion que la plupart des travaux de Roberts doivent être revus et qu'en particulier la valeur numérique 0,057 du coefficient d'accomodation du néon vis-à-vis du tungstène obtenue par Roberts est beaucoup trop faible. Eggleton, Tompkins et Wandford (51) ont alors vérifié les résultats obtenus par Roberts d'une part, par Bremner d'autre part. Leur conclusion est que les résultats de Roberts sont corrects et que ceux de Bremner sont relatifs à des filaments dont la surface est contaminée. De plus, l'ampoule

réactionnelle utilisée par Bremner (figure 7), dans laquelle le filament métallique en forme d'épingle à cheveux est supporté par des tiges en pyrex de haute capacité calorifique, n'est pas recommandée à cause de la période importante requise pour atteindre l'équilibre thermique et par conséquent de la contamination possible du filament durant ce laps de temps.

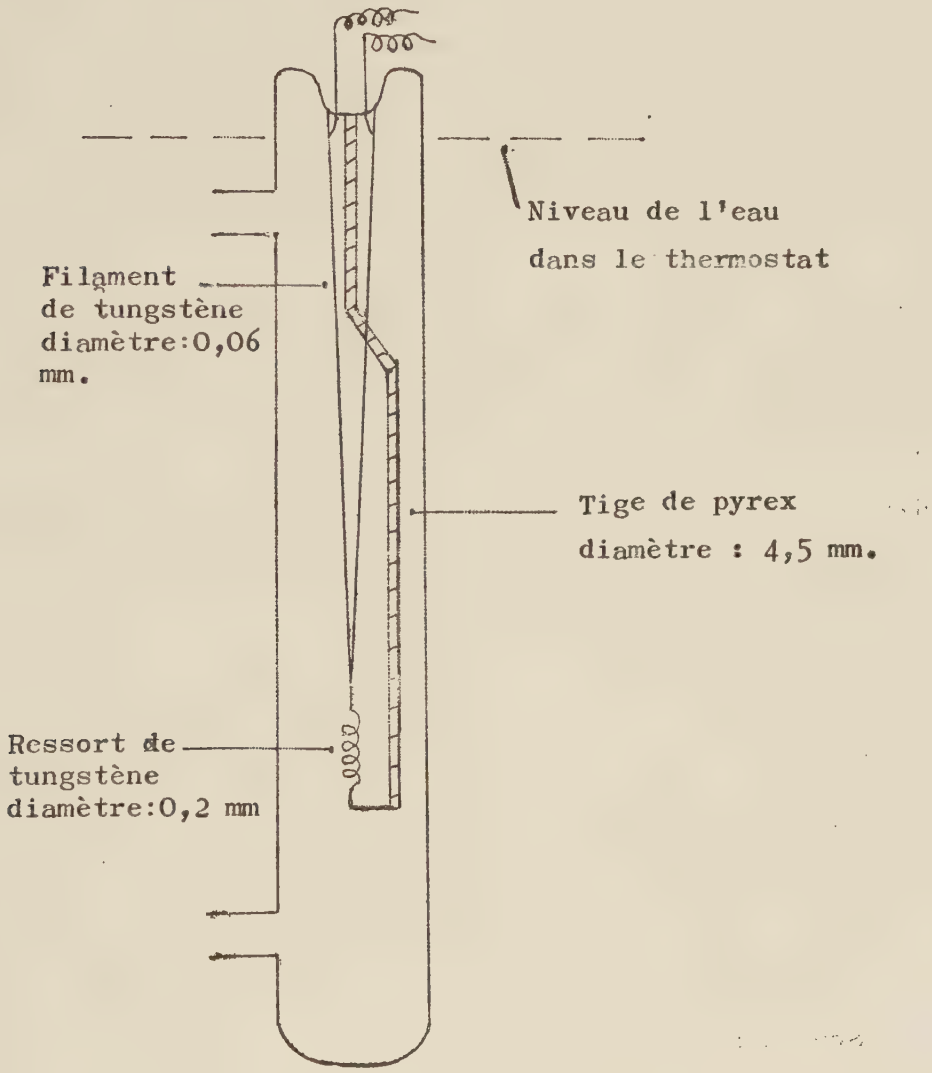


Figure 7 : Ampoule réactionnelle de Bremner pour l'étude du coefficient d'accomodation.

Dans le cas de mesures du coefficient d'accomodation de l'hélium sur le tungstène, Roberts (44) trouve des résultats allant de la valeur 0,07 relative à une surface de tungstène propre, à la valeur 0,19 qui concerne une surface recouverte d'une couche complète de gaz adsorbés. A ces variations il importe d'ajouter celles qui peuvent être dues à une modification de ce que Roberts pense être la rugosité de la surface du filament de tungstène consécutive aux dégazages prolongés à des températures supérieures à 2000°C. Après un nombre considérable d'heures de chauffage à l'incandescence du filament de tungstène, Roberts obtient 0,18 pour le coefficient d'accomodation de l'hélium vis-à-vis d'une surface propre (au lieu de 0,07 précédemment) et 0,55 après contamination du fil (au lieu de 0,19).

Knudsen a aussi vérifié à l'aide d'un dispositif radiométrique (43) que le coefficient d'accomodation d'un gaz est plus élevé sur du noir de platine que sur du platine lisse, surfaces dont les rugosités sont très différentes.

Il est en effet facile de prévoir que l'accroissement de la rugosité d'un filament doit se traduire par une augmentation de la valeur mesurée du coefficient d'accomodation.

Nous avons vu que dans le cas d'une surface supposée lisse, un atome de gaz à la température T_1 frappant la surface d'un solide à la température T_2, la quitte à une température T'_2 comprise entre T_2 et T_1 (cf schéma n° 1). Le coefficient d'accomodation du gaz monoatomique vis-à-vis de la surface est donné par l'expression (2) :

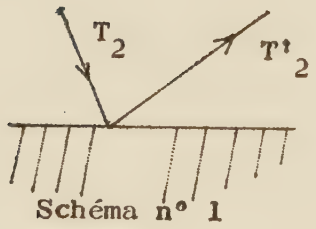


Schéma n° 1

$$a = \frac{T'_2 - T_1}{T_2 - T_1} \qquad (2)$$

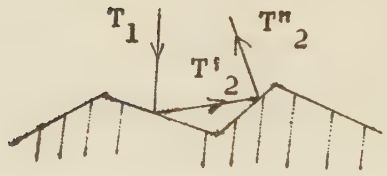


Schéma n° 2

Si la surface est rugueuse, un atome la quittant à la température T'_2 après un premier choc, a des chances de la frapper une seconde fois en un endroit différent et de retourner dans la

phase gazeuse à la température T''_2 (cf schéma n° 2).

L'expression (2) appliquée aux deux chocs successifs de l'atome de gaz avec la surface supposée rugueuse donne alors :

$$T'_2 - T_1 = a\,(T_2 - T_1)$$

$$T''_2 - T'_2 = a\,(T_2 - T'_2)$$

et pour n collisions, $T_2^{(n)} - T_2^{(n-1)} = a\left[T_2 - T_2^{(n-1)}\right]$ (13)

Si α_n désigne le coefficient d'accomodation mesuré pour une surface rugueuse telle que chaque atome qui la frappe subit n chocs avant de regagner la phase gazeuse, sa valeur est donnée par l'expression :

$$T_2^{(n)} - T_1 = \alpha_n\,(T_2 - T_1) \qquad (14)$$

Il est alors possible de montrer que :

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= 1 - (1-a) \\ \alpha_2 &= 1 - (1-a)^2 \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots \\ \alpha_n &= 1 - (1-a)^n \end{aligned} \qquad (15)$$

Dans le tableau I sont données quelques valeurs de α_n pour n = 1, 2 et 3, calculées au moyen de l'expression (15) :

Tableau I

$n = 1$ $\alpha_1 = a$	$n = 2$ $\alpha_2 = 1 - (1-a)^2$	$n = 3$ $\alpha_3 = 1 - (1-a)^3$
0,05	0,10	0,14
0,135	0,25	0,35
0,19	0,34	0,47
0,22	0,39	0,52

Les valeurs expérimentales des coefficients d'accomodation du néon vis-à-vis des alliages palladium-or riches en or révèlent une influence très nette de la rugosité, comme il est précisé au chapitre IV.

Ainsi la nécessité de faire des mesures des coefficients d'accomodation sur des surfaces propres et bien définies n'est plus à démontrer et l'état de surface des filaments semble être la principale cause des nombreuses divergences observées dans les valeurs numériques des coefficients d'accomodation.

Mannchen et Pilot (52) ont pu suivre, au moyen du coefficient d'accomodation de l'argon vis-à-vis du platine, les échanges qui se produisent au cours de temps très longs, entre les films adsorbés à la surface des parois en verre d'une ampoule réactionnelle.

Influence de la pression -

Amdur et ses collaborateurs (53) ont étudié systèmatiquement l'influence de la pression sur les valeurs des coefficients d'accomodation d'un certain nombre de gaz vis-à-vis du platine. Les résultats auxquels ils sont parvenus montrent qu'au-delà d'une pression gazeuse de 0,1 mm Hg, le coefficient d'accomodation est constant.

Tel n'est pas l'avis de Thomas et Brown (54) qui trouvent que les coefficients d'accomodation de plusieurs gaz diminuent lorsque la pression croît.

Une influence de la pression d'un gaz monoatomique sur le coefficient d'accomodation s'observe fréquemment, mais n'a pu être encore définie avec netteté.

Dans leur étude cinétique de l'adsorption d'oxygène sur du tungstène, Morrisson et ses collaborateurs (55)(56) ont montré que la valeur finale du coefficient d'accomodation du néon sur ce métal augmente régulièrement avec la pression d'oxygène dans le domaine de 10^{-8} à 10^{-4} mm Hg. Une différence importante constatée entre les entropies d'adsorption théorique et mesurée fait supposer à ces auteurs que la variation du coefficient d'accomodation avec le recouvrement de la surface par l'oxygène n'est pas linéaire. Ce résultat rend plus difficile l'étude de l'adsorption de gaz sur les filaments, au moyen du coefficient d'accomodation.

Influence de la température -

Les théories modernes du coefficient d'accomodation concluent toutes à son augmentation avec la température. Mais les résultats expérimentaux viennent souvent les infirmer.

Ainsi Roberts (44) trouve que lorsque la température du tungstène croît de 79 à 295° K, le coefficient d'accomodation de l'hélium augmente de 0,025 à 0,057, alors que celui du néon diminue de 0,08 à 0,07.

Récemment, Petersen (57) a déterminé les variations avec la température des coefficients d'accomodation de l'hélium, du néon et de l'argon sur des surfaces de potassium et de sodium. Ses mesures, effectuées à 77,90, 195 et 298° K, montrent une augmentation régulière des coefficients d'accomodation de l'hélium et du néon sur ces métaux avec la température ; au contraire, le coefficient d'accomodation de l'argon diminue entre 77 et 90° K et augmente ensuite lorsque la température du filament croît de 90 à 298° K.

Il semble difficile de conclure à une variation systématique du coefficient d'accomodation avec la température. Il est néanmoins possible, à l'examen des résultats publiés, de rejeter l'idée autrefois admise selon laquelle les coefficients d'accomodation devaient tendre vers l'unité lorsque la température absolue du métal s'approchait de zéro.

Conclusion -

De nombreux problèmes concernant le coefficient d'accomodation restent encore en suspens. Cependant il apparaît nettement que l'état de surface des filaments métalliques doit être défini avec une attention accrue. L'adoption de cette précaution indispensable doit permettre aux chercheurs intéressés par cette technique délicate d'obtenir des résultats valables et comparatifs, à partir desquels pourront être résolus un certain nombre de problèmes qui n'ont pas encore reçu de solution satisfaisante. En particulier, les influences de la pression et de la température d'un gaz sur le coefficient d'accomodation thermique se traduisent par des résultats trop contradictoires pour que l'on puisse trouver une loi de variation de cette grandeur avec ces deux facteurs d'équilibre.

CHAPITRE III

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

1°) Etalonnage des jauges de Pirani pour des mélanges gazeux.

Il a été précisé au chapitre précédent que la jauge de Pirani J_1 (figure 3) doit pouvoir mesurer la pression des mélanges de néon sous 0,1 mmHg et d'hydrogène sous quelques 10^{-3}mm Hg.

Les jauges de Pirani, marque LKB, que nous utilisons sont livrées étalonnées pour de nombreux gaz, dont le néon dans le domaine de pressions de 10^{-3} à 30 mm Hg. Il a suffi de compléter cet étalonnage pour des mélanges de néon et d'hydrogène, par comparaison avec une jauge de Mac Leod.

Principe des jauges de Pirani -

Les jauges de Pirani sont basées sur le fait que la conductivité thermique K d'un gaz est reliée à sa pression p par la relation approximative suivante :

$$K = a\,p.$$

où a désigne une constante pour des pressions telles que le libre parcours moyen des molécules ne soit pas trop faible devant l'épaisseur de la couche gazeuse, c'est-à-dire devant le diamètre de l'ampoule de verre constituant la jauge.

Les jauges de Pirani, qui utilisent ainsi la variation de la conduction gazeuse avec la pression, peuvent être considérées comme une application directe du coefficient d'accomodation thermique.

La conductivité thermique est mesurée indirectement en déterminant la température ou la résistance du filament de la jauge. Ce filament

constitue un bras d'un pont de Wheatstone. Chaque gaz ayant une conductivité thermique spécifique, les jauges nécessitent un étalonnage qui est différent suivant la nature du gaz.

Dispositif d'étalonnage -

Le dispositif expérimental utilisé est schématisé sur la figure 8.

Une pompe à palettes et une pompe à diffusion de mercure permettent d'atteindre des pressions de l'ordre de 10^{-6} mm Hg, grâce à l'utilisation de pièges à azote liquide. Outre les jauges de Pirani et de Mac Leod déjà citées, l'appareil comprend une jauge à ionisation conventionnelle Heraeus, type V M J R G, destinée à la mesure des pressions dans le domaine de 10^{-3} à 10^{-6} mm Hg.

Du néon et de l'hydrogène spectroscopiquement purs, stockés dans des ballons pyrex d'un litre munis de marteaux magnétiques, peuvent être introduits en quantité très faible dans la rampe à gaz par l'intermédiaire d'une valve de Fugassi.

Jauge de Mac Leod -

C'est essentiellement un tube en U perfectionné dans lequel un échantillon de gaz, dont la pression doit être déterminée, est comprimé jusqu'à n'occuper qu'une faible fraction de son volume initial. La nouvelle pression est mesurée de façon usuelle, ainsi que le taux de compression.

La pression initiale est ensuite obtenue à l'aide de la loi de Mariotte à partir du taux de compression du gaz et de sa pression finale.

La jauge utilisée, entièrement calibrée par nos soins, comprend un tube capillaire C de diamètre intérieur constant sur toute sa longueur (22 cm) et égal à 3,015 mm. Il porte des traits gravés distants de 2 cm. Ce tube est soudé au sommet d'une boule B et le volume total de B et C est de 461,9 cm^3. Le tube latéral A est relié au tube D de même calibre que C.

Une lecture de pression est effectuée en comprimant du gaz dans

C et en mesurant la dénivellation h du mercure dans les tubes C et D. La valeur exacte de h tient compte de la dépression capillaire et des hauteurs des ménisques de mercure dans les deux tubes, recalculés en cylindres équivalents. Cette correspondance est fournie par les données de Kistemaker (58) relatives aux tubes de rayons compris entre 3 et 15 mm. Nous avons extrapolé ces valeurs pour des capillaires d'1,5 mm de rayon, ce qui paraît justifié puisque les indications de cette jauge sont en bon accord dans le domaine 10^{-1} - 10^{-3} mm Hg, avec celles d'une jauge de 5 mm de diamètre.

Les mesures nécessaires à la détermination de h sont effectuées sur une règle graduée en miroir disposée à côté des tubes C et D, à l'aide d'un cathétomètre au 1/100 mm.

En désignant par V le volume de la boule B et du capillaire C, v le volume du gaz comprimé dans le tube C sous la pression P, p la pression du gaz à déterminer, la loi de Mariotte fournit alors :

$$p\,V = P \cdot v$$

comme $P = p + h$, il vient : $$p = \frac{v}{V - v} \cdot h \qquad (16)$$

V ayant été déterminé une fois pour toutes lors de la construction de la jauge (461,9 cm^3), les déterminations de v et h suffisent ensuite pour connaître la pression p.

L'intérêt d'utiliser une jauge de Mac Leod ayant un tube capillaire de 3 mm de diamètre est d'avoir des taux de compression plus élevés qu'avec une jauge de diamètre supérieur, c'est-à-dire finalement une dénivellation h plus importante pour une pression donnée p à mesurer. La jauge employée permet, de ce fait, la mesure des pressions comprises entre 1 mm Hg et $5 \cdot 10^{-5}$ mm Hg avec une précision moyenne, dans ce domaine de pressions, de 2 %, contrairement aux jauges dont la chambre de compression est un tube capillaire de 1 mm de diamètre environ.

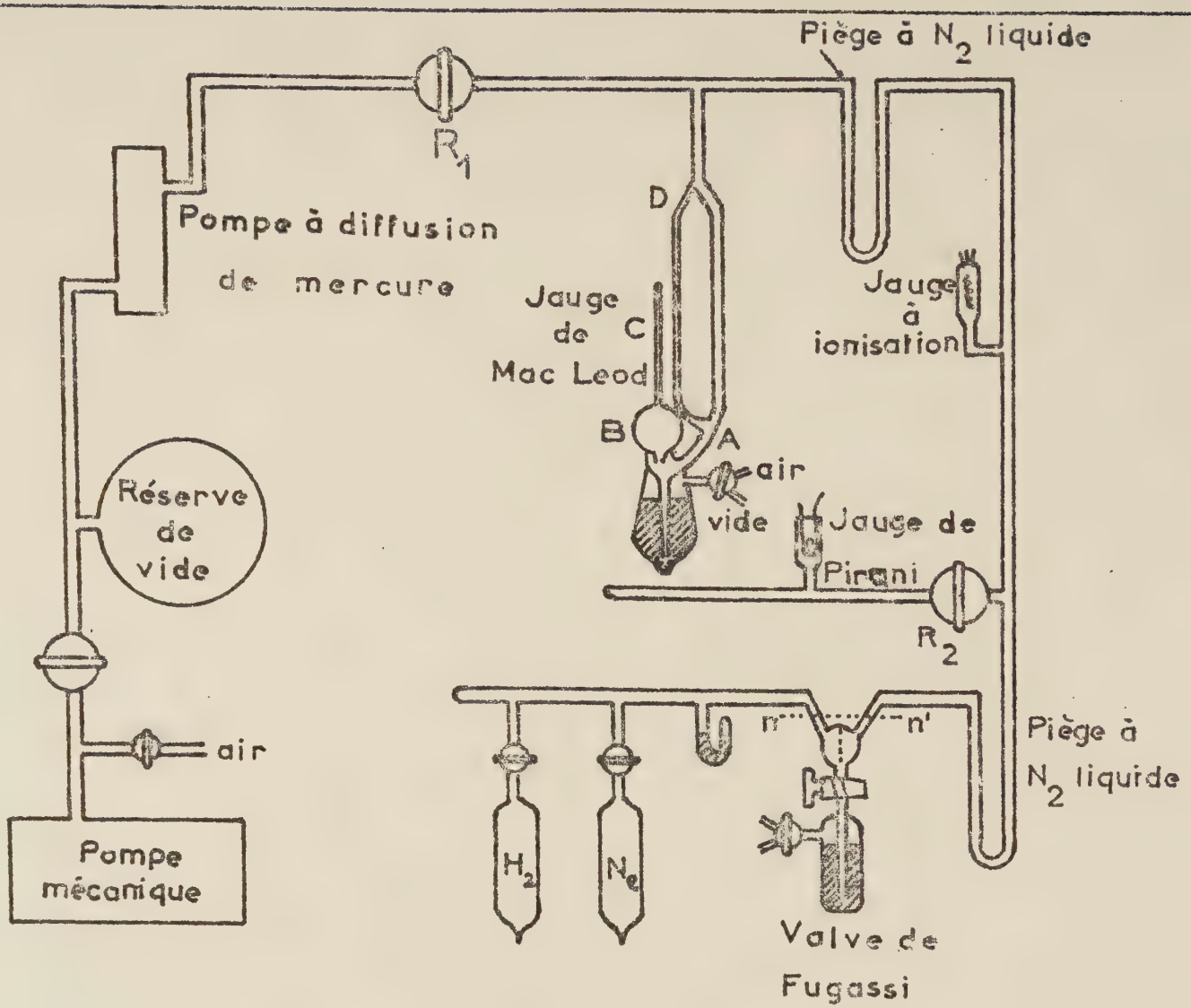


Figure 8

Appareil d'étalonnage des jauges de Pirani pour des mélanges de gaz

Mode opératoire de l'étalonnage -

Les opérations suivantes sont effectuées successivement :

- Une pression de l'ordre de 10^{-6} mm Hg, suffisante pour obtenir la désorption de la plus grande partie des gaz fixés sur les parois intérieures en verre pyrex de l'appareil, est créée dans la partie de l'appareil située au-delà du robinet R_1. La mesure de cette pression est effectuée au moyen de la jauge à ionisation.

- Le robinet R_1 étant fermé et R_2 ouvert, du néon est introduit à partir de la rampe à gaz dans la partie de l'appareil isolée par R_1. Sa pression p_j, voisine de 1 mm Hg, est mesurée avec précision au moyen de la jauge de Mac Leod en utilisant la relation (16).

- Le robinet R_2 est alors fermé, R_1 ouvert et une pression de 10^{-6} mm Hg de nouveau réalisée de façon à éliminer toute trace de néon dans l'appareil, sauf dans le volume V_j où est emprisonné du néon à la pression p_j.

- Il est procédé à la montée du mercure de la valve de Fugassi jusqu'au niveau nn', de façon à isoler la rampe à gaz du reste de l'appareil. Après fermeture du robinet R_1, le néon situé dans le volume V_j est détendu dans le volume V_r compris entre R_1 et la valve de Fugassi. La nouvelle pression p_t de néon régnant dans le volume V_t (somme des volumes V_j et V_r) est mesurée au moyen de la jauge de Mac Leod.

Si l'on assimile le néon à un gaz parfait, ce qui est une approximation justifiée dans le domaine de température et de pression considéré, il est possible d'écrire :

$$\frac{p_t}{p_j} = \frac{V_j}{V_t} \qquad (17)$$

La combinaison de la relation (17) et de l'égalité $V_t = V_j + V_r$ fournit par exemple le rapport $\frac{V_r}{V_t}$:

$$\frac{V_r}{V_t} = 1 - \frac{p_t}{p_j} \qquad (18)$$

Nous avons obtenu numériquement : $\frac{V_r}{V_t} = 0{,}88$ (0)

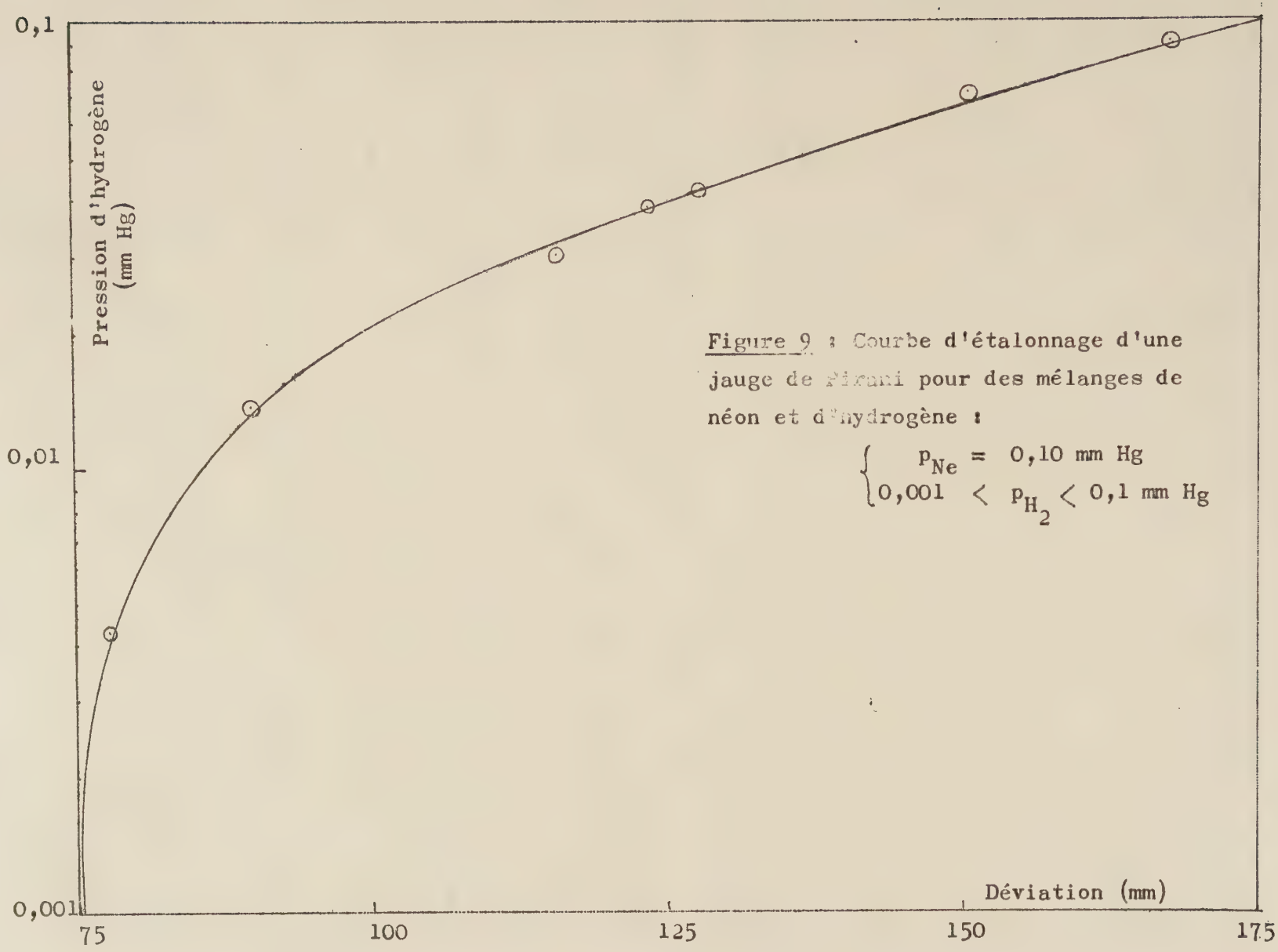


Figure 9 : Courbe d'étalonnage d'une jauge de Pirani pour des mélanges de néon et d'hydrogène :

$$\begin{cases} p_{Ne} = 0{,}10 \text{ mm Hg} \\ 0{,}001 < p_{H_2} < 0{,}1 \text{ mm Hg} \end{cases}$$

De la même façon, l'expression qui donne la pression p_j en fonction de la pression totale p_t et du rapport $\frac{V_r}{V_t}$ des volumes est la suivante :

$$p_j = \frac{p_t}{1 - \frac{V_r}{V_t}} \qquad (19)$$

En remplacant dans l'expression (19) p_t par la valeur 0,1 mm Hg et $\frac{V_r}{V_t}$ par 0,88(0) , il vient p_j = 0,83(3) mm Hg. Cette valeur représente la pression sous laquelle il est nécessaire d'introduire le néon dans le volume V_j pour obtenir ensuite, par détente de V_j dans V_r préalablement évacué, une pression p_t dans le volume V_t égale à 0,1 mm Hg.

- Le robinet R_1 restant fermé, du néon sous 0,83(3) mm Hg est introduit à partir de la rampe à gaz dans le volume V_t. Cette pression est mesurée à la jauge de Mac Leod.

- Le robinet R_2 est ensuite fermé, R_1 ouvert et une pression de 10^{-6} mm Hg est établie dans le volume V_r et dans la rampe à gaz. Après la fermeture de R_1, de l'hydrogène est introduit au moyen de la valve de Fugassi dans le volume V_r sous une pression p_r' comprise entre 10^{-3} et 10^{-1} mm Hg, mesurée à la jauge de Mac Leod.

- Il est procédé à la montée du mercure de la valve de Fugassi jusqu'au niveau nn'. L'appareil contient du néon sous 0,83(3) mm Hg dans le volume V_r. Le robinet R_2 est ouvert et après quelques minutes nécessaires à la diffusion réciproque des deux gaz l'un dans l'autre dans l'appareil, le coffret d'alimentation de la jauge de Pirani indique une déviation qui correspond à un mélange de néon sous 0,1 mm Hg et d'hydrogène sous une pression égale à $p_r' \cdot \frac{V_r}{V_t}$, soit 0,88(0) p_r'.

- D'autres mesures sont effectuées pour des mélanges gazeux de néon sous la pression de 0,1 mm Hg et d'hydrogène sous différentes pressions comprises entre 10^{-3} et 10^{-1} mm Hg. Il est alors possible de tracer la courbe de la variation de la pression d'hydrogène en fonction de la déviation de l'appareil de mesure. Son allure est régulière (figure 9).

2°) Procédés de nettoyage de la surface d'un filament.

De nombreux chercheurs, depuis Langmuir, ont souligné que les caractéristiques d'adsorption d'une surface peuvent être changées radicalement par l'adsorption préalable d'une couche d'impuretés. Un exemple récent d'un tel phénomène a été donné au premier chapitre au cours de la description de la méthode de mesure de la résistance de films minces métalliques. Il a été indiqué que les travaux de Sachtler et Dorgelo (34) ont permis d'expliquer les divergences constatées entre les résultats de Mignolet d'une part (29), Suhrmann et ses collaborateurs d'autre part (32).

La méthode de mesure du coefficient d'accomodation thermique est très sensible à l'état de propreté de la surface du filament. Ainsi nous avons trouvé (chapitre IV) que le coefficient d'accomodation du néon vis-à-vis du tungstène passe de 0,056 à 0,32 lorsque la surface du filament est contaminée. Ces résultats confirment ceux obtenus par Roberts (44) dans le cas du système hélium-tungstène pour lequel a augmenté de 0,060 à 0,30 dans les mêmes conditions.

Il est donc indispensable d'effectuer les déterminations expérimentales des coefficients d'accomodation sur des filaments dont les surfaces soient parfaitement propres et bien définies.

Les procédés de nettoyage de la surface d'un filament les plus fréquemment employés sont :

- la réduction par des atomes d'hydrogène
- le bombardement ionique
- le flashage sous vide poussé

Réduction de la surface d'un filament par des atomes d'hydrogène

La création d'une décharge lumineuse en présence d'hydrogène sous faible pression, produit des atomes d'hydrogène dont l'activité chimique très importante peut être mise à profit pour réduire les oxydes superficiels d'un filament.

La mise en oeuvre de ce procédé s'obtient par exemple en entourant l'ampoule réactionnelle munie du filament à nettoyer et contenant de l'hydrogène moléculaire sous faible pression, par une bobine formée de quelques spires d'un fil conducteur reliées à un oscillateur à haute fréquence. Couper et Eley (6) ont utilisé ce procédé pour nettoyer des filaments d'alliages palladium-or de 0,1 mm de diamètre, dans une atmosphère d'hydrogène sous la pression de 0,1 mm Hg. Il est ensuite nécessaire de chauffer le fil vers 500°C sous vide pour éliminer les atomes d'hydrogène dissous. Couper et Eley n'ont pu appliquer ce procédé de nettoyage aux filaments dont la teneur en palladium était de 90 et 100 %, du fait de la trop grande solubilité de l'hydrogène dans ces solides. Ils les ont chauffés à 300°C dans de l'hydrogène moléculaire, puis dégazés sous vide vers 500°C.

Dans ce procédé de nettoyage de la surface d'un filament, une partie des atomes d'hydrogène formés peut s'adsorber sur les parois internes de l'enceinte contenant l'ampoule réactionnelle. Leur désorption ultérieure, probablement sous forme de molécules d'hydrogène, serait très gênante, car la présence d'hydrogène est absolument prohibée tant que dure la détermination du coefficient d'accomodation du néon pur.

De plus, l'efficacité de ce procédé ne paraît pas être générale En suivant le degré de contamination d'un filament de fer par la mesure du coefficient d'accomodation du néon à sa surface, Eggleton et Tompkins (49) n'ont pu réduire par de l'hydrogène atomique la couche d'oxyde ferreux vraisemblablement présente à la surface du fil.

Bombardement ionique de la surface d'un filament

Le bombardement par des ions de gaz inerte a permis à Oatley (59) de nettoyer efficacement une surface de platine. Devant l'échec de la réduction par l'hydrogène, Eggleton et Tompkins (49) sont parvenus à décontaminer la surface d'un filament de fer par bombardement avec des ions positifs de néon. L'ampoule réactionnelle (figure 10) contient du néon sous la pression de 0,5 mm Hg. Une tension continue de 1000 volts est appliquée durant quelques minutes entre deux filaments auxiliaires en tungstène situés

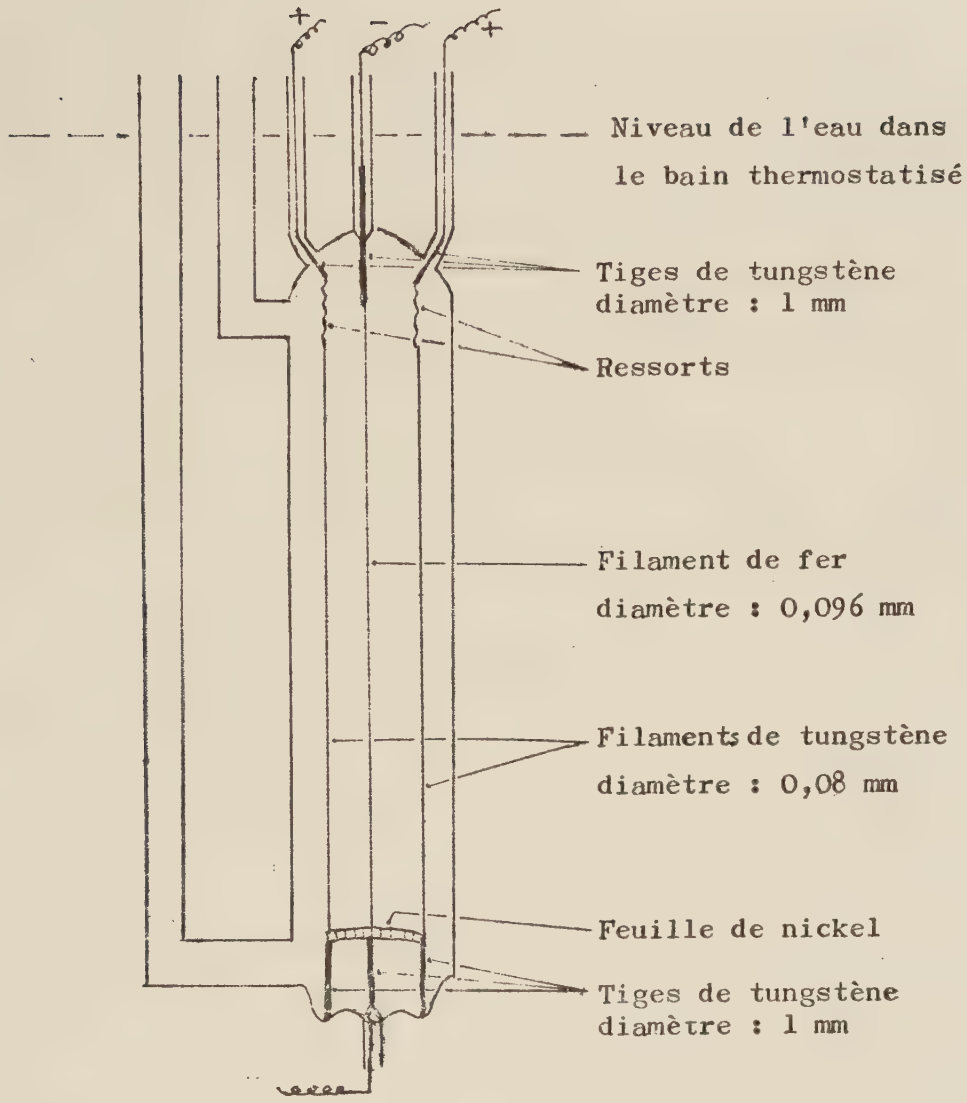


Figure 10 : Ampoule à coefficient d'accomodation d'Eggleton et Tompkins utilisée pour le bombardement ionique du filament de fer.

de part et d'autre du filament de fer. La température la plus élevée atteinte par le filament de fer au cours du bombardement ionique n'excède pas 430°C, ce qui permet sans doute d'avoir un filament non rugueux après quelques opérations de nettoyage de sa surface.

Par contre, il est probable que dans ce procédé, comme dans le précédent, seul le filament est correctement dégazé. En effet l'ampoule réactionnelle n'est placée à aucun moment dans des conditions de pression inférieure à 10^{-7}mm Hg et une couche plus ou moins complète de gaz adsorbés subsiste sur ses parois. Eggleton et Tompkins (49) ont remédié à cet inconvénient en disposant autour de l'ampoule réactionnelle une série de pièges à charbon et à air liquide de façon à éliminer les impuretés gazeuses au fur et à mesure de leur désorption par les parois.

Ces condidérations nous ont amenés à utiliser la technique des vides très poussés, associée au flashage du filament à température élevée, afin de mener à bien le nettoyage de la surface de nos filaments de tungstène et d'alliages palladium-or.

Flashage d'un filament sous vide très poussé

Le meilleur moyen de parvenir au dégazage complet d'un filament métallique est certainement de le chauffer à une température et sous un vide aussi élevés.que possible. Aussi un grand nombre de chercheurs emploient-ils le tungstène comme adsorbant ou support d'adsorbant puisque ce métal a un point de fusion supérieur à 3000°C. Le tungstène présente également l'avantage d'avoir un état de surface relativement stable aux températures élevées et bien connu grâce aux nombreuses recherches dont il a été l'objet. Ces dernières années notamment, le microscope à émission de champ, grâce à son pouvoir de résolution remarquable, a permis d'obtenir des renseignements sur l'état de surface du tungstène à l'échelle atomique (19).

Il est possible de porter un filament métallique à haute température par divers procédés, parmi lesquels le bombardement électronique (cas du dégazage des électrodes et de leurs supports dans une jauge à ionisation), le chauffage par courant d'induction en haute fréquence (couramment utilisé dans l'industrie des tubes électroniques) et le chauffage direct par effet joule (applicable dans le cas où le conducteur a deux terminaisons extérieures) sont les plus utilisés.

Il est important de remarquer que l'efficacité du dégazage d'un filament donné, c'est-à-dire son état de propreté après une telle opération et le temps durant lequel sa surface reste non contaminée, dépend à la fois de la température à laquelle il est chauffé et du vide qui règne dans l'ampoule où il se trouve au moment du flashage. En utilisant la variation avec le temps du coefficient d'accomodation comme critère de propreté, il nous a été possible de suivre l'efficacité du dégazage d'un filament de tungstène chauffé pendant une minute à 2200°C sous des vides de plus en plus poussés. Les résultats obtenus montrent que dans l'appareillage schématisé sur la figure 3, dans lequel il n'y a aucun piège destiné à fixer les impuretés gazeuses, la surface du filament ne reste relativement propre pendant une durée suffisante (ce qui correspond, par exemple, à une valeur du coefficient d'accomodation du néon inférieure à 0,10) que si l'opération de flashage du filament a eu lieu sous une pression au plus égale à 10^{-8} mm Hg (courbes correspondantes de la figure 19).

La technique du flashage sous pression inférieure à 10^{-8} mm Hg apparaissant ainsi très satisfaisante dans le cas de filaments de tungstène, nous l'avons ensuite appliquée aux filaments d'alliages palladium-or pour lesquels quelques précautions supplémentaires ont dû être prises. En effet, d'une part les points de fusion de ces alliages compris entre 1063°C et 1555°C interdisent de les chauffer à une température aussi élevée que le tungstène et d'autre part les opérations de flashage produisent une augmentation appréciable de leur rugosité. Ces faits et la nécessité d'obtenir un filament dont la surface soit aussi propre que possible avant l'introduction du néon dans l'enceinte à vide très élevé, ont dicté, pour chaque alliage, la température et la durée maxima du flashage précisées plus loin.

Comme dans le cas du tungstène, nous avons constaté que la surface des filaments d'alliages Pd-Au reste propre pendant un laps de temps suffisant si le flashage a lieu sous une pression au plus égale à 10^{-8} mmHg. Dans le cas contraire, les valeurs numériques du coefficient d'accomodation du néon sont plus élevées et leur accroissement en fonction du temps, dû

à la contamination de la surface du fil, est plus rapide. Il nous a été possible de contrôler l'efficacité du nettoyage de la surface des filaments d'alliages palladium-or. Pour cela, du néon sous la pression de 0,1 mm Hg étant introduit dans l'enceinte à vide très élevé, le coefficient d'accomodation de ce gaz vis-à-vis d'un filament d'alliage palladium-or est déterminé, quelques minutes après la cessation d'une opération de flashage. Une décharge ionisante est alors produite pendant plusieurs minutes dans l'ampoule réactionnelle au moyen d'un générateur à haute fréquence. Dès que la perturbation thermique a cessé, le coefficient d'accomodation du néon est de nouveau déterminé et s'avère faiblement supérieur à celui qu'il avait avant le bombardement ionique de la surface du filament. Cette augmentation est peut être due à une désorption partielle des gaz fixés sur les parois internes de l'ampoule, qui contaminent ensuite la surface du filament.

De même, nous avons pu comparer l'efficacité du nettoyage de la surface du filament par flashage, àcelle du procédé de réduction par des atomes d'hydrogène, utilisé par Couper (6). L'hydrogène atomique est produit in situ par la décharge réalisée dans de l'hydrogène moléculaire sous la pression de 0,1 mm Hg au moyen du générateur précédent. La valeur du coefficient d'accomodation du néon mesurée après ce traitement est de nouveau faiblement supérieure à celle déterminée après que le filament ait été dégazé par flashage sous vide poussé.

Conclusions

Des trois procédés de nettoyage de la surface d'un filament examinés, le flashage sous vide très poussé est probablement le seul permettant d'obtenir un filament propre dans une enceinte réactionnelle dont les parois sont convenablement dégazées. Cette caractéristique de la technique du flashage sous très faible pression permet la suppression des pièges à charbon, à perles de verre et à gaz liquéfié indispensables dans les autres méthodes.

Lorsque l'adsorbant est le tungstène dégazé par flashage sous une pression de 10^{-9} mm Hg, la comparaison de la valeur du coefficient d'accomodation du néon obtenue sur ce métal ainsi nettoyé, 0,052, avec les valeurs généralement considérées comme exactes (de l'ordre de 0,057) incite à penser que la méthode de nettoyage de la surface du filament employée est correcte.

Dans le cas des filaments d'alliages Pd-Au, il n'y a pas eu, à notre connaissance, de déterminations antérieures des coefficients d'accomodation du néon, ce qui exclut toute possibilité de comparaison. La lente augmentation des valeurs obtenues permet de supposer que nos résultats concernent les surfaces propres de ces alliages. Cependant l'insuffisance des théories actuelles du coefficient d'accomodation qui ne permettent pas de calculer avec précision les valeurs exactes de ces coefficients sur une surface propre et de rugosité déterminée, oblige à considérer avec prudence les valeurs mesurées expérimentalement.

La mise en oeuvre du flashage sous vide très poussé comprend en réalité deux problèmes distincts, le flashage proprement dit, qui ne présente aucune difficulté d'ordre expérimental et l'obtention d'un vide très poussé dans l'enceinte contenant l'ampoule réactionnelle munie du filament. Notre solution du deuxième problème est exposée dans le paragraphe suivant.

3°) Nouveau dispositif pour la réalisation des vides très poussés

Depuis la mise au point par Alpert (60) en 1951 d'un appareillage capable d'atteindre et de maintenir des pressions de l'ordre de 10^{-10} mm Hg, l'obtention et la mesure des vides très élevés, dont l'importance dans certaines techniques est considérable, sont l'objet de recherches de plus en plus nombreuses. Ainsi Redhead (61) obtint récemment des pressions voisines de 10^{-12} mm Hg, les plus faibles sans doute jamais atteintes, qu'il a mesurées à l'aide de deux nouvelles jauges à ionisation à cathode froide de son invention.

On dispose actuellement au laboratoire de quelques types d'appareils permettant de réaliser des pressions inférieures ou égales à 10^{-10} mm Hg.

Toutefois, si plusieurs modèles de pompes nécessaires à l'obtention de pressions de cet ordre de grandeur paraissent au point, il semble que des progrès certains puissent être accomplis dans la réalisation, voire le principe, des vannes dont le but est d'isoler l'enceinte sous vide très élevé.

Nous avons mis au point une vanne métallique d'un type nouveau, ne comportant aucune pièce brasée et entièrement démontable. Son étanchéité remarquablement élevée lui confère une conductance de fuite de l'ordre de 10^{-19} l/sec. Ce dispositif permet d'obtenir des pressions d'environ 10^{-10} mm Hg, après dégazage de la vanne et de l'enceinte à vide très élevé à 200°C seulement pendant 3 h. Ces normes de dégazage sont absolument nouvelles pour des appareillages de ce type.

Vanne pour vide très élevé :

L'obtention et le maintien dans des enceintes non scellées de pressions inférieures à 10^{-7} mm Hg exige l'utilisation de dispositifs d'arrêt (actuellement métalliques) capables de supporter sans inconvénient des chauffages prolongés à haute température. Le but de ces traitements est de débarrasser les parois métalliques et en verre de l'enceinte à vide très poussé de la plus grande partie des gaz adsorbés à leur surface, dont la présence interdit l'obtention des très faibles pressions.

Alpert (60), le premier, créa une vanne répondant à ces conditions. Les organes métalliques de cette vanne, comme ceux de la vanne de Bills et Allen (62) qui en dérive, sont reliés entre eux au moyen de brasures à l'argent. Dans les premiers dispositifs à vide très élevé que nous avons tenté de réaliser, nous avons constaté que ces brasures, après un certain nombre de chauffages à 400°C en vue d'un dégazage, finissent par rendre poreux les matériaux sur lesquels elles sont déposées. Notre observation rejoint celle de Guthrie et Wakerling (63).

Pour supprimer cet inconvénient, nous avons été amenés à construire une vanne métallique ne comportant aucune pièce brasée [(46)(47), figure 11]. Ce résultat a été obtenu grâce à l'emploi de jonctions métal-

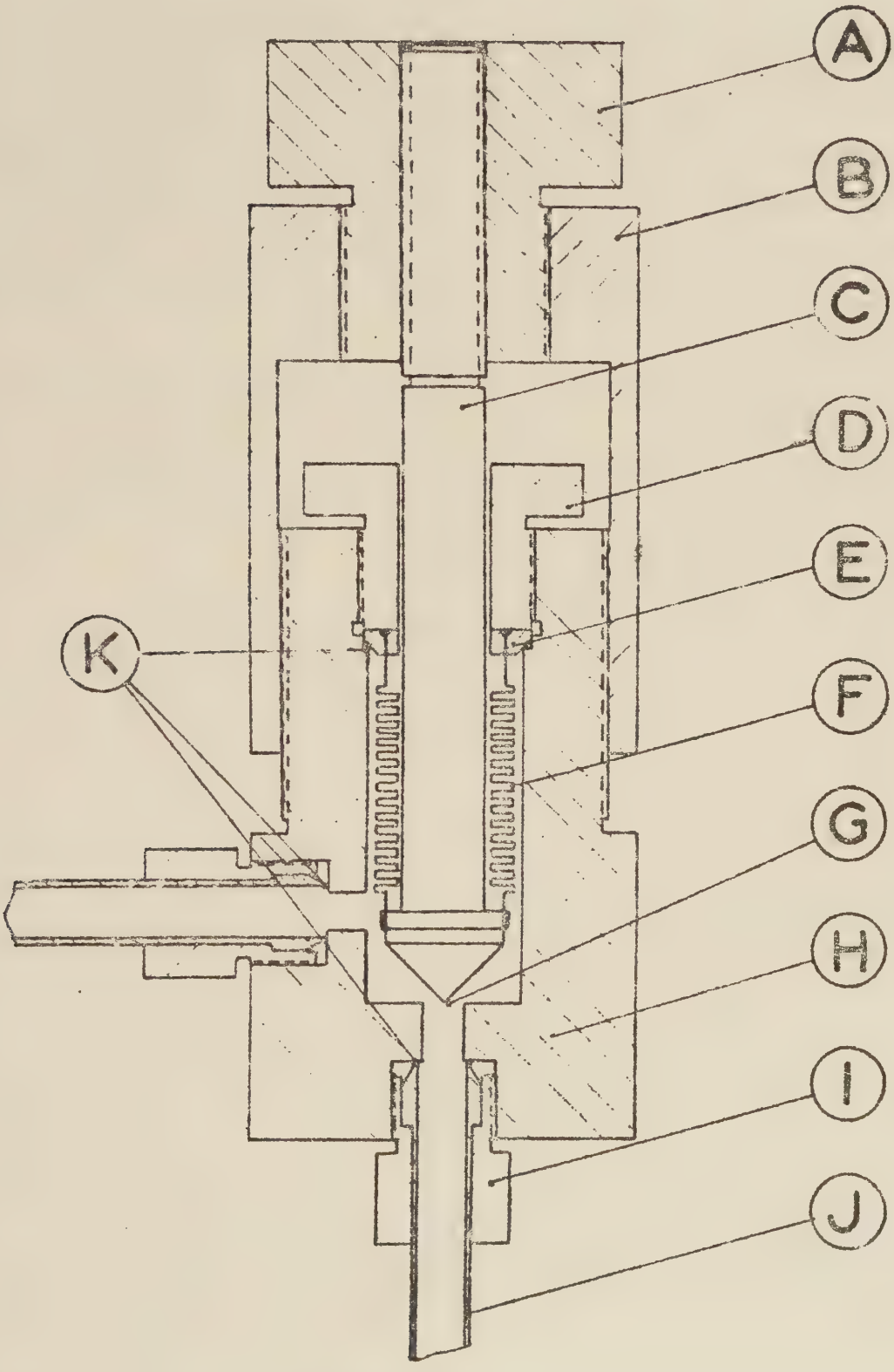


Figure 11

cuivre remarquablement étanches, comme le montre leur très faible conductance de fuite.

La liaison étanche entre la vanne et l'appareil en verre pyrex est assurée à l'aide de deux tubes J en kovar soudés au pyrex, dont les extrêmités biseautées suivant un angle de 45° pénètrent, sans rotation autour de leurs axes, dans des sièges en cuivre du corps H de la vanne. Ces tubes comportent chacun un épaulement servant de butée à une vis de fixation et de serrage I.

Un obturateur C muni du pointeau G assure la fermeture de la vanne. La presque totalité des essais de notre appareillage a été faite en utilisant des pointeaux du type de celui qui est représenté sur la figure 11. Nous mentionnons à la fin de cet article les résultats très intéressants obtenus avec le pointeau GK de la figure 12.

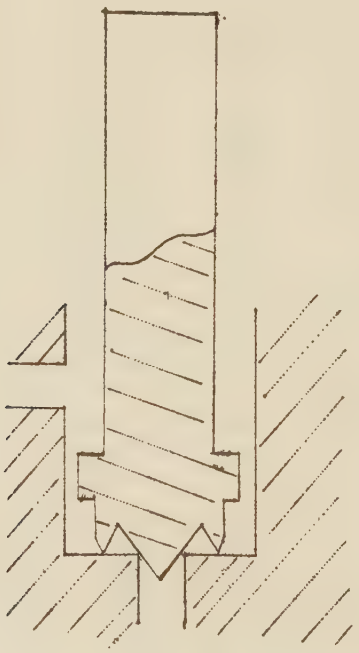


Figure 12 : Pointeau G K à conductance de fuite minimum.

L'obturateur C (fig. II) se termine par une surface polie conique à 90° (pointeau G). Il est soudé à un tube plissé F en acier inoxydable qui est fixé à la tête d'un second obturateur E également en acier inoxydable. Le tube souple F est formé d'une membrane cylindrique plissée de 1/10 mm d'épaisseur, qui assure au pointeau un déplacement de plus de 5 mm par rapport à sa position d'obturation. Les pièces C, E, F, toutes en acier inoxydable, sont réunies entre elles par soudure électrique en atmosphère d'argon, sans aucun apport de métal. Ce procédé permet de réaliser des soudures parfaitement étanches, sans inclusion de gaz ou de carbone, entre des matériaux de même nature.

Un dispositif différentiel A, B, C permet d'appliquer le pointeau contre son siège avec une pression qui peut atteindre plusieurs tonnes/cm^2.

La vanne est en communication, d'un côté avec l'enceinte à vide primaire ou groupe de pompage qui donne un vide limite de 10^{-7} mm Hg, et de l'autre côté avec l'enceinte à vide très élevé comprenant notamment une jauge à ionisation du type Bayard-Alpert.

La vanne métallique décrite, de conception entièrement nouvelle, permet d'isoler de la pression atmosphérique des enceintes sous des pressions de l'ordre de 10^{-10} mm Hg avec une étanchéité non encore atteinte dans des vannes brasées et non démontables. Quelques centaines de fermetures de l'obturateur et plusieurs démontages de la vanne laissent inchangée la conductance de fuite.

Conditions d'utilisation de l'appareillage :

Les différentes opérations nécessaires à l'obtention dans la rampe à vide très élevé, d'une pression de l'ordre de 10^{-10} mm Hg en partant de la pression atmosphérique, sont les suivantes :

- L'obturateur de la vanne étant en position ouverte, il est procédé à l'évacuation à l'aide d'une pompe à palettes et d'une pompe à diffusion d'huile.

- Le four est disposé au-dessus de l'enceinte à vide très élevé et de la vanne et l'opération de dégazage est commencée. Le chauffage à la température de 200°C est poursuivi durant 3 h.

- Le chauffage du four est ensuite arrêté et 15 mn après, le four coiffant toujours l'appareillage, le dégazage des éléments métalliques de la jauge à ionisation est réalisé.

- A la fin du dégazage de la jauge, l'air du four est à 80°C et la vanne à 130°C. Le four est alors enlevé puis la vanne est fermée.

- Après le refroidissement de la vanne par l'air ambiant jusqu'à la température ordinaire, l'opération de mesure de la pression et de pompage dans le domaine de 10^{-7} à 10^{-10} mm Hg est effectuée au moyen de la jauge à ionisation.

Notre appareillage permet ainsi de passer de la pression atmosphérique à une pression de l'ordre de 10^{-10} mm Hg en moins de 6 h.

Performances de l'appareillage :

a) - Action pompante des parois de l'enceinte à vide très élevé

La pression qui s'établit dans l'enceinte à vide très élevé à l'instant où la vanne fermée revient à la température ordinaire (après le dégazage) est inférieure à celle qui existait au moment de la fermeture de la vanne encore chaude. Cette diminution de pression doit être attribuée à l'action pompante des parois métalliques et en verre de l'enceinte à vide très elevé. Le verre s'est avéré très bon "getter" aux basses pressions vis-à-vis des gaz normalement adsorbés sur les métaux [(64), Robinson, p. 37] Cette constatation justifie l'opération de fermeture de la vanne à température élevée.

Nous pensons que la vitesse de pompage des parois décroît rapidement avec le temps, mais est de très longue durée. La confirmation de cette hypothèse est donnée par la portion (ABC) de la courbe de la figure 13 (durée de l'action pompante des parois : 20 h environ), courbe qui repré-

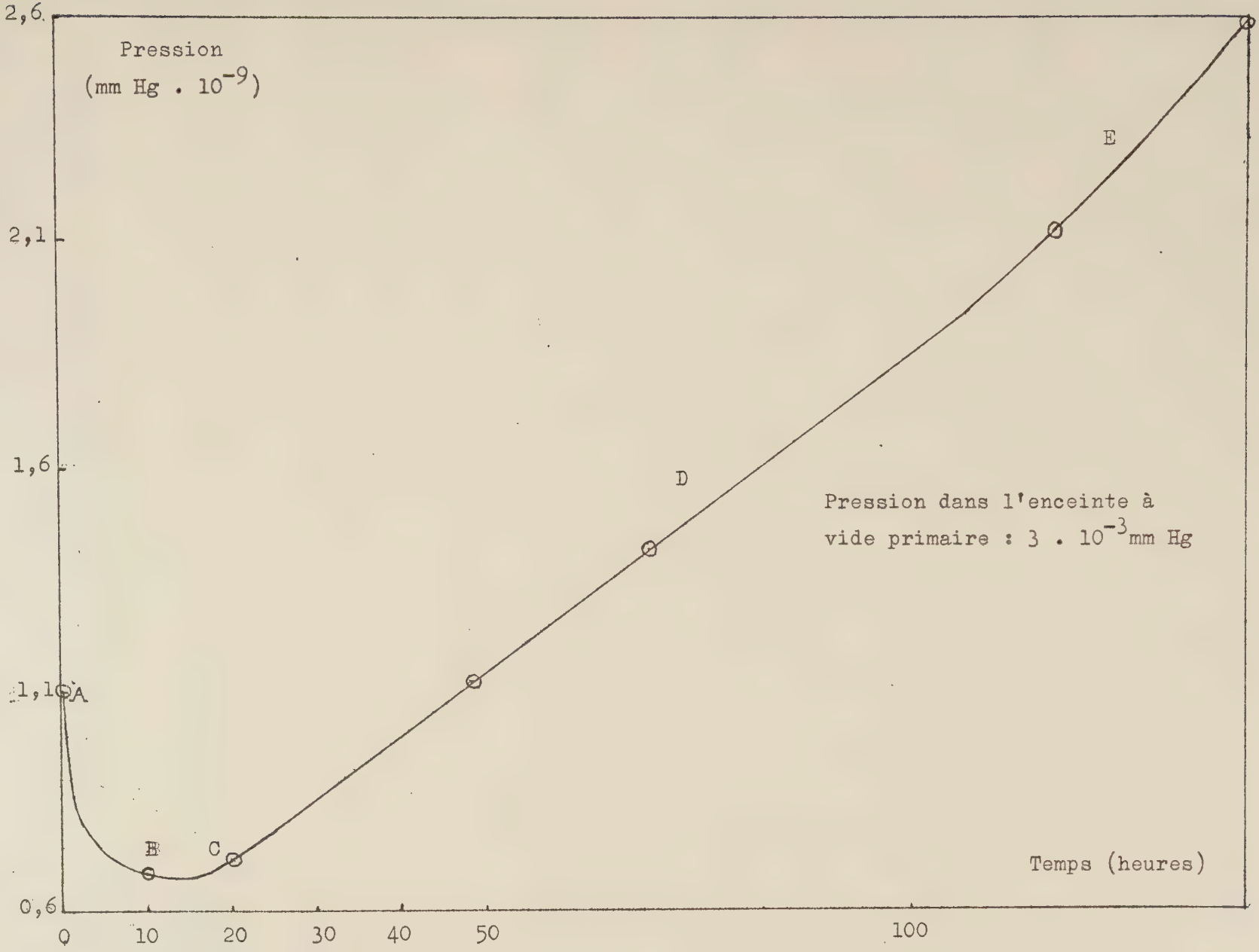


Figure 13 : Variation de la pression dans l'enceinte à vide très élevé.

sente la variation de la pression en fonction du temps dans l'enceinte à vide très élevé préalablement dégazée à 200°C et isolée au moyen de la vanne, de l'enceinte à vide primaire où une pression de $3 \cdot 10^{-3}$ mm Hg est établie. La pente de la portion linéaire (CDE) de cette courbe traduit la conductance de fuite de la vanne, comme il est précisé plus loin.

Nous nous sommes préalablement assurés que l'intervalle de temps qui sépare deux déterminations successives de la pression au moyen de la jauge à ionisation, est supérieur à celui qui est nécessaire à la désorption de la totalité des gaz captés par le collecteur d'ions de la jauge pendant chaque mesure d'une durée de 10 mn. En effet, si cette précaution n'était pas prise, les pressions indiquées par la jauge à ionisation en chacun des points expérimentaux de la courbe (ABCDE) de la figure 13 seraient inférieures aux pressions existant réellement dans l'enceinte à vide très élevé. De plus, nous n'avons pas cru devoir retenir les indications instantanées de la jauge qui dépendent de la période du galvanomètre employé pour mesurer le courant ionique et du temps nécessaire pour ajuster le courant anodique à la valeur choisie. Néanmoins la jauge élimine par pompage une certaine quantité de gaz au cours de chaque mesure et comme sa vitesse de pompage croît avec la pression, une légère erreur est commise sur la pente de la courbe de la figure 13.

b) - Conductance de la vanne

La conductance d'une vanne, ou plus généralement d'un dispositif d'isolement, varie de façon continue avec l'écartement du pointeau par rapport à son siège. Par contre, la conductance de fuite traduit l'étanchéité de la vanne lorsque le pointeau est en position fermée.

Les conductances de fuites des joints K métal-cuivre et des pointeaux G et GK de la vanne précédemment décrite (fig. 11 et 12) ont été déterminées séparément.

- Conductance de fuite des joints K.

La méthode de calcul utilisée (méthode I) consiste à mesurer

la vitesse d'accroissement de la pression en fonction du temps, $\frac{dp}{dt}$, dans la rampe à vide très élevé isolée par la vanne de l'enceinte à vide primaire. Les pressions établies dans ces deux enceintes sont du même ordre de grandeur pour que la vitesse de passage des gaz à travers le pointeau soit négligeable devant celle due à la conductance de fuite du joint K reliant la vanne à l'enceinte à vide très élevé. La pression atmosphérique s'exerce à l'extérieur de ce joint, alors qu'à l'intérieur est établi le vide poussé (10^{-9}mm Hg). La courbe d'augmentation de la pression avec le temps est analogue à la portion (CDE) de la courbe de la figure 13 et les conditions expérimentales de mesure à la jauge à ionisation sont les mêmes que celles utilisées pour tracer la courbe de la figure 13.

Si V désigne le volume (en litres) de l'enceinte à vide très élevé (V = 0,35 l dans notre dispositif), $\frac{dp}{dt}$ la vitesse d'augmentation de la pression (en mm Hg/sec.) dans cette enceinte, $p_{int.}$ et $p_{ext.}$ les pressions en mm Hg à l'intérieur et à l'extérieur du joint, la conductance de fuite C (en litres/sec.) du joint K considéré est donnée par l'expression :

$$C = V \cdot \frac{dt}{dp} \cdot \frac{1}{(P_{ext.} - P_{int.})}$$

les résultats figurent dans le tableau II.

- Conductance de fuite du pointeau.

Deux méthodes de calcul de cette conductance ont été employées dans le cas du pointeau G (méthodes I et II), une seule dans le cas du pointeau GK (méthode II) :

- La mesure de la vitesse d'augmentation de la pression en fonction du temps, $\frac{dp}{dt}$, dans l'enceinte à vide très élevé (méthode I) ; $p_{ext.}$ désigne alors la pression dans l'enceinte à vide primaire et p_{int} la pression dans l'enceinte à vide très élevé ; ce sont par conséquent les pressions qui existent de part et d'autre du pointeau.

- La mesure, au moyen de la jauge à ionisation fonctionnant en permanence, de la variation instantanée Δp de la pression dans l'enceinte à vide très élevé due à la rapide augmentation de la pression de P_1 à P_2

TABLEAU II

Organe de la vanne	Méthode de calcul utilisée	Conditions expérimentales	Conductance de fuite (l/sec)
Joints K Kovar-cuivre après obturation	I	$\frac{dp}{dt} = 6,7 \cdot 10^{-16}$ mm Hg/sec. $P_{ext} = 760$ mm Hg $P_{int} = 1,5 \cdot 10^{-9}$ mm Hg	$3,1 \cdot 10^{-19}$
Pointeau G avant obturation.	I	$\frac{dp}{dt} = 3,9 \cdot 10^{-15}$ mm Hg/sec. $P_{ext} = 3 \cdot 10^{-3}$ mm Hg $P_{int} = 1,7 \cdot 10^{-9}$ mm Hg (portion CDE, fig. 13)	$4,5 \cdot 10^{-13}$
	II	$P_1 = 3 \cdot 10^{-3}$ mm Hg $P_2 = 760$ mm Hg $S \simeq 2$ cm^3/sec. $\Delta p = 3,4 \cdot 10^{-8}$ mm Hg (portion AB, fig.14)	$9 \cdot 10^{-14}$
Pointeau G après obturation	II	$P_1 = 3 \cdot 10^{-3}$ mm Hg $P_2 = 760$ mm Hg $S \simeq 0,2$ cm^3/sec. $\Delta p < 3,3 \cdot 10^{-11}$ mm Hg	$< 10^{-17}$
	I	$\frac{dp}{dt} = 2,3 \cdot 10^{-15}$ mm Hg/sec $P_{ext.} = 760$ mm Hg $P_{int} = 1,4 \cdot 10^{-9}$ mm Hg	$1,1 \cdot 10^{-18}$
Pointeau GK	II	$P_1 = 3 \cdot 10^{-3}$ mm Hg $P_2 = 760$ mm Hg $S \simeq 0,2$ cm^3/sec. $\Delta p < 3,3 \cdot 10^{-11}$ mm Hg/sec.	$< 10^{-17}$
	I	$\frac{dp}{dt} = 3,1 \cdot 10^{-16}$ mm Hg/sec $P_{ext} = 760$ mm Hg $P_{int} = 2,5 \cdot 10^{-9}$ mm Hg	$1,5 \cdot 10^{-19}$

dans l'enceinte à vide primaire. Dans cette méthode (II) utilisée par Bills et Allen (62), la conductance de fuite C (en litres/sec.) est exprimée par la relation :

$$C = S \cdot \frac{\Delta p}{P_2 - P_1}$$

où S en litres/sec. représente la vitesse de pompage de la jauge à ionisation dans le domaine de l'accroissement Δp de la pression.

La valeur numérique de S est obtenue à partir de la courbe de diminution de la pression dans l'enceinte à vide très élevé durant 30 mn par effet de pompage de la jauge à ionisation, l'appareillage ayant subi sensiblement le même dégazage que celui de l'expérience représentée par la courbe de la figure 14. Cette courbe est représentative de la méthode II.

Dès l'admission de la pression atmosphérique dans l'enceinte à vide primaire (point A), la pression dans l'enceinte à vide très élevé croît rapidement (portion AB). Cet accroissement est dû exlusivement à la conductance de fuite du pointeau G. La pression se stabilise ensuite (portion BC, fig.14) et après quelques minutes, diminue régulièrement (portion CDE). La différence des pressions existant aux points B et A représente Δp et permet de calculer la conductance de fuite du pointeau conique simple G au début de l'essai. Cette conductance de fuite diminue avec le temps lorsque la pression atmosphérique est maintenue suffisamment longtemps dans l'enceinte à vide très élevé (portion CDEF, fig.14).

Nous pensons que l'étanchéité du pointeau G qui s'accroît avec le temps lorsque la pression atmosphérique s'exerce d'un côté du pointeau, est due à l'obturation partielle par les molécules des gaz de l'air des rugosités microscopiques existant dans le joint formé par le pointeau G et son assise en cuivre. Le même phénomène semble conférer aux joints K leur étanchéité.

Lorsque cette obturation des joints K et du pointeau G de la vanne est réalisée, il est possible de maintenir pendant plusieurs jours

des pressions de l'ordre de 10^{-10} mm Hg dans l'enceinte à vide très élevé, alors que s'exerce la pression atmosphérique à l'extérieur des joints K et dans l'enceinte à vide primaire d'un côté du pointeau G. Une telle performance n'a jamais encore été atteinte avec les dispositifs conventionnels décrits à ce jour.

Les valeurs des conductances de fuite des joints K et des pointeaux G et GK déterminées au moyen des méthodes I et II sont résumées dans le tableau II.

Les résultats obtenus appellent des remarques et des précisions.

Les joints K kovar-cuivre ont une conductance de fuite de l'ordre de 10^{-19} l/sec, 48 h environ après la mise sous vide de la vanne démontée préalablement. En effet, tant que ce délai n'est pas écoulé, il est impossible d'atteindre des vides de l'ordre de 10^{-9} mm Hg dans l'enceinte à vide très élevé isoléepar la vanne. Cette durée est probablement celle qui est nécessaire à l'obturation par adsorption des molécules des gaz de l'air sur les rugosités microscopiques existant dans chacun des joints formés par la pénétration d'une arête de métal dur (kovar) dans un métal mou (cuivre).

Il est important de remarquer que la valeur $3 \cdot 10^{-19}$ l/sec. représente la quantité d'air pénétrant dans l'enceinte à vide très élevé par passage à travers le joint K et la verrerie en pyrex constituant cette enceinte, car celle passant à travers le pointeau G est rendue négligeable du fait des pressions voisines établies de part et d'autre du pointeau G. La conductance de fuite du pointeau G avant l'obturation est de l'ordre de $4{,}5 \cdot 10^{-13}$ l/sec, lorsque la pression dans l'enceinte à vide primaire est de $3 \cdot 10^{-3}$ mm Hg. Cette valeur est en bon accord avec celle obtenue par la méthode II ($9 \cdot 10^{-14}$ l/sec), dès l'admission de l'air à la pression atmosphérique dans l'enceinte à vide primaire. Or cette dernière ne concerne que le pointeau G, le principe de la méthode II excluant toute influence de la porosité de la verrerie Pyrex et des joints K. La concordance observée tend ainsi à montrer, d'une part que les deux méthodes de mesure des conductan-

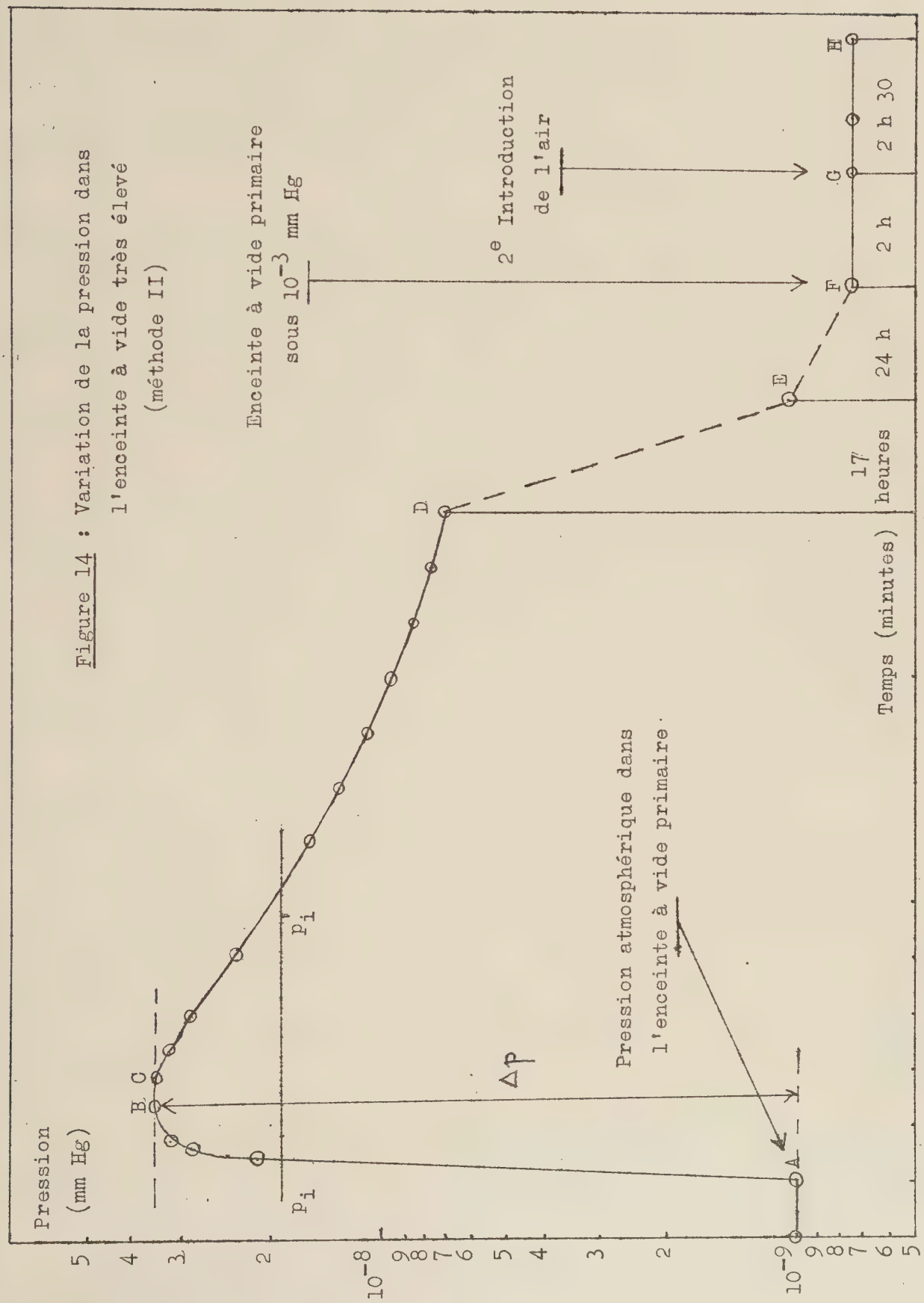


Figure 14 : Variation de la pression dans l'enceinte à vide très élevé (méthode II)

ces de fuite en se portant une confirmation mutuelle valorisent le résultat précédent et que, d'autre part, la diffusion des gaz de l'air (surtout de l'hélium) à travers le pyrex et les joints K obturés est négligeable devant la quantité de gaz pénétrant dans l'enceinte à vide élevé par passage à travers le pointeau G.

Il est probable que le phénomène traduit par la portion (CDEF) de la courbe de la figure 14 s'explique en supposant, comme cela a déjà été mentionné, qu'il y a obturation par des molécules de gaz de l'air des sillons du joint formé par le pointeau G et son assise H en cuivre. En effet, l'allure en cloche de la courbe de la figure 14 (portion ABCD) ne peut être attribuée à une variation de la vitesse de pompage de la jauge à ionisation avec la pression, puisqu'aux points isobares p_i et p'_i, pour la même vitesse de pompage, les variations de la pression sont de sens contraire. Il faut donc admettre qu'en p'_i la conductance de fuite du pointeau G est inférieure à celle qui existe en p_i. Cette obturation ne peut être attribuée aux molécules de grandes dimensions provenant de l'huile Apiezon C de la pompe à diffusion. En effet, la même expérience réalisée en refroidissant à l'oxygène liquide un piège situé entre la pompe à diffusion d'huile et la vanne se traduit par le même phénomène d'augmentation puis de diminution de la pression (cas de la figure 14).

Il semble donc que l'obturation progressive des rugosités du joint d'étanchéité du pointeau G et de son assise H soit due aux molécules des gaz de l'air probablement adsorbées chimiquement sur les parois des sillons dégazées pendant le chauffage de la vanne. L'établissement d'une pression de $3 \cdot 10^{-3}$ mm Hg pendant 2 h dans l'enceinte à vide primaire (portion F G, fig. 14), suivi d'une nouvelle admission de la pression atmosphérique (point G) n'entraînent aucune variation de la pression dans la rampe à vide très élevé (portion GH), à la précision de nos mesures près.

La courbe obtenue par la méthode II (fig. 14) a une allure différente de celle tracée par Bills et Allen (62). La raison de cette différence réside sans doute dans le fait que Bills et Allen, dans la méthode

II, introduisent de l'azote (et non de l'air) qui ne s'adsorbe pas chimiquement à la température ambiante sur l'argent et le monel (métaux constitutifs du joint d'étanchéité du pointeau de leur vanne), alors que dans le cas de notre vanne l'oxygène peut se chimisorber sur l'acier et le cuivre.

Au point G la conductance de fuite du pointeau est inférieure à 10^{-17} l/sec, compte tenu de la précision de nos mesures des très faibles courants ioniques (méthode II). Afin de tenter d'obtenir un ordre de grandeur de la conductance de fuite de la vanne après obturation (point G, fig. 14), nous avons utilisé la méthode I. La conductance ainsi obtenue est d'environ 10^{-18} l/sec, valeur en bon accord avec la limite supérieure (10^{-17} l/sec) déterminée par la méthode II.

Les valeurs numériques des conductances de fuite des joints K et du pointeau G obturés par les gaz de l'air, déterminées par la méthode I sont de $3{,}1 \cdot 10^{-19}$ et $1{,}1 \cdot 10^{-18}$ l/sec respectivement. Cette constatation incite à penser que le joint d'un type original formé par la pénétration d'une arête circulaire d'un métal dur dans un métal malléable a des qualités au moins aussi bonnes que celles du joint conventionnel formé par le pointeau conique et son assise. Nous avons donc conçu puis réalisé un pointeau GK d'un type nouveau (fig. 12). Cet organe comporte un pointeau conique entouré d'une partie circulaire biseautée suivant un angle de 45°. Son étanchéité et sa tenue au vide se sont avérées excellentes puisqu'il est impossible de lui attribuer une quelconque conductance de fuite par la méthode II, dès l'admission de l'air à la pression atmosphérique dans l'enceinte à vide primaire. Aucun phénomène d'obturation n'est plus observable, mais il est probable qu'une obturation par chimisorption des gaz se produit à l'échelle moléculaire sur les sillons du joint formé par la partie circulaire biseautée du pointeau GK et le corps H de la vanne. C'est ce phénomène qui confère sans doute à la vanne équipée du pointeau GK une étanchéité indépendante de la pression qui s'exerce sur le pointeau du côté du groupe de pompage.

La conductance de fuite d'une autre vanne munie du pointeau GK a été déterminée à l'aide de la méthode I. La valeur obtenue est d'environ

$1,5 \cdot 10^{-19}$ l/sec. Elle est plus faible que la limite supérieure (10^{-17} l/sec) donnée par la méthode II.

En résumé, la nouvelle vanne équipée d'un pointeau conique simple G (fig. 11) a une conductance de fuite qui varie entre 10^{-13} l/sec, avant l'obturation des sillons du joint d'étanchéité par les gaz de l'air, et une valeur aussi faible que 10^{-18} l/sec. La réalisation d'un nouveau type de pointeau GK (fig. 12) permet d'attribuer à la vanne une conductance de fuite de l'ordre de 10^{-19} l/sec.

Conclusions

La pièce essentielle d'un appareillage capable de réaliser des pressions de l'ordre de 10^{-10} mm Hg est la vanne qui doit isoler de la pression atmosphérique, ou de pressions inférieures, l'enceinte dans laquelle est réalisé le vide très élevé.

Nous avons conçu et réalisé une vanne métallique ne comportant aucune pièce brasée et entièrement démontable. Nous avons constaté de façon reproductible qu'un chauffage de la vanne et de la rampe à vide secondaire, pendant 3 h à 200°C, suffit pour obtenir des pressions d'environ 10^{-10} mm Hg. La durée totale de l'opération permettant d'atteindre une pression de l'ordre de 10^{-10} mm Hg dans l'enceinte à vide très élevé, en partant de la pression atmosphérique, est inférieure à 6 h.

L'action pompante importante des parois métalliques et en verre de l'enceinte sous très faible pression et la très faible conductance de fuite de la vanne (probablement de l'ordre de 10^{-19} l/sec.), due à une obturation partielle à l'échelle moléculaire de ses joints d'étanchéité par les gaz de l'air, ont été nettement mises en évidence.

La vanne munie du pointeau conique simple G (après obturation) ou du nouveau type de pointeau GK permet de maintenir pendant des temps très longs des pressions de l'ordre de 10^{-10} mm Hg dans l'enceinte à vide très élevé isolée par cette vanne, alors que s'exerce la pression atmosphérique d'un côté du pointeau G ou GK.

4°) Microscopie optique

Afin d'obtenir des renseignements sur la modification de la rugosité qu'entraînent les opérations de flashage à température élevée, des clichés de filaments de tungstène et d'alliages à 0,40, 60, 80 et 100 % d'atomes de palladium ont été réalisés à l'aide d'un photomicroscope universel, marque OPL. Pour chaque filament, il a été fait un premier cliché préalablement à tout flashage (filament vierge) et un second après plusieurs opérations de flashage.

Le tableau III résume les désignations et les traitements éventuels des échantillons soumis à l'étude.

Tableau III

Cliché	Echantillon	Durée totale des flashages (minutes)	Température de flashage (°C)
1	Tungstène vierge		
2	Tungstène chauffé	120	2200
3	Or vierge		
4	Or chauffé	60	800
5	Alliage 40 % Pd vierge		
6	Alliage chauffé	30	900
7	Alliage 60 % Pd vierge		
8	Alliage chauffé	35	900
9	Alliage 80 % Pd vierge		
10	Alliage chauffé	40	1000
11	Palladium vierge		
12	Palladium chauffé	65	1100

Au cours de leur observation au microscope métallographique, les filaments sont maintenus dans un plan horizontal et peuvent de ce fait être observés sur la plus grande longueur possible, sans avoir à refaire une mise au point assez longue. Compte-tenu de leur très faible diamètre, la technique de l'examen entre "lame et lamelle" a été retenue. De l'huile de cèdre interposée entre ces deux surfaces planes permet de supprimer les interfaces air-verre et de maintenir les filaments dans une position sensiblement fixe, grâce aux forces capillaires s'exerçant entre l'huile et le verre. Ce dispositif rend possible l'examen du fil sur toute sa longueur, par simple déplacement de la platine du microscope.

Le grossissement utilisé est de 400. La profondeur de champ correspondant à cette valeur élevée ne permet la mise au point que d'une faible portion de la surface cylindrique, parallèlement à une génératrice. La partie visible sur chaque cliché représente en moyenne le tiers du diamètre d'un filament.

Il faut enfin noter que seule la partie centrale des filaments, dont la température a été repérée au micropyromètre ou évaluée à partir de sa brillance, est utilisée pour nos observations.

Les clichés obtenus sont groupés sur la figure 23.

CHAPITRE IV

DETERMINATION EXPERIMENTALE DES COEFFICIENTS D'ACCOMODATION

Du fait des difficultés que présente la détermination expérimentale des coefficients d'accomodation et comme les résultats numériques de différents chercheurs sont souvent contradictoires, il nous a paru utile de mesurer d'abord le coefficient d'accomodation du néon vis-à-vis du tungstène, dont la valeur numérique comprise entre 0,05 et 0,07 selon les auteurs est généralement considérée comme exacte et relative à une surface propre.

La méthode de calcul des coefficients d'accomodation exposée de façon théorique dans le chapitre II est ici illustrée par le calcul précis du coefficient d'accomodation du néon sur le tungstène.

Ce n'est qu'ensuite qu'il est procédé à l'étude de l'adsorption d'hydrogène sur des alliages Pd-Au de différentes compositions, au moyen de la variation du coefficient d'accomodation du néon sur chacun de ces alliages.

1°) Mesure du coefficient d'accomodation du néon vis-à-vis du tungstène :

Un filament en tungstène spectroscopiquement pur, de 16,4 cm de longueur et d'environ 0,07 mm de diamètre a été soudé à deux tiges de tungstène passant dans les tubes de kovar (figure 4), puis convenablement tendu dans l'axe de l'ampoule réactionnelle. Le bain d'eau thermostatisé est maintenu à la température de 25,0°C.

A) Coefficient d'accomodation du néon vis-à-vis d'une surface de tungstène propre -

a) Détermination des pertes de chaleur q_r du filament:

Une pression d'environ 10^{-9} mm Hg règne dans l'enceinte à vide très élevé isolée du reste de l'appareil au moyen de la vanne V_1. Cette pression finale a été réalisée par l'action pompante de la jauge à ionisation I_1

dans le domaine de 10^{-7} à 10^{-9} mm Hg.

Les deux extrémités du filament de tungstène sont connectées au pont double de Thomson. Après réglage du circuit de tarage du potentiomètre de précision, la variation sous vide de la résistance du filament en fonction de l'intensité du courant continu qui le parcourt est mesurée. Elle est représentée par la courbe (a) de la figure 15. Cette courbe permet ensuite, lors du calcul des pertes calorifiques du filament par rayonnement et par conduction à travers le fil, de déterminer l'intensité i_r du courant continu qui, sous vide, est nécessaire pour élever de $\bar{T}$ degrés la température du fil au-dessus de la température T_1 du bain (298°K).

b) Détermination des pertes de chaleur q_g du filament dues à la conduction thermique du gaz.:

Environ une demi-heure après l'introduction du néon sous une pression de 0,1 mm Hg, le filament est chauffé à 2200°C pendant une minute. Sa température est mesurée à l'aide d'un micropyromètre optique. La correction à ajouter à la température indiquée par le pyromètre pour obtenir la température vraie du filament est faite en prenant pour le pouvoir émissif monochromatique du tungstène la valeur 0,43 ($\lambda = 0{,}65\,\mu$). L'incandescence du filament est obtenue par le passage d'un courant alternatif ayant une intensité voisine d'un ampère, le filament étant isolé pendant ce temps du pont de Thomson.

Immédiatement après l'opération de flashage, le filament est à nouveau relié au pont et parcouru par un courant constant de 30,00 mA, suffisant pour élever sa température de 25 à 30°C au-dessus de la température du bain d'eau (298°K). Quelques minutes après la cessation du flashage, les variations de la résistance du filament avec le temps sont mesurées. Une lente diminution de la résistance est observée, attribuable à la contamination superficielle progressive du filament (tableau IV).

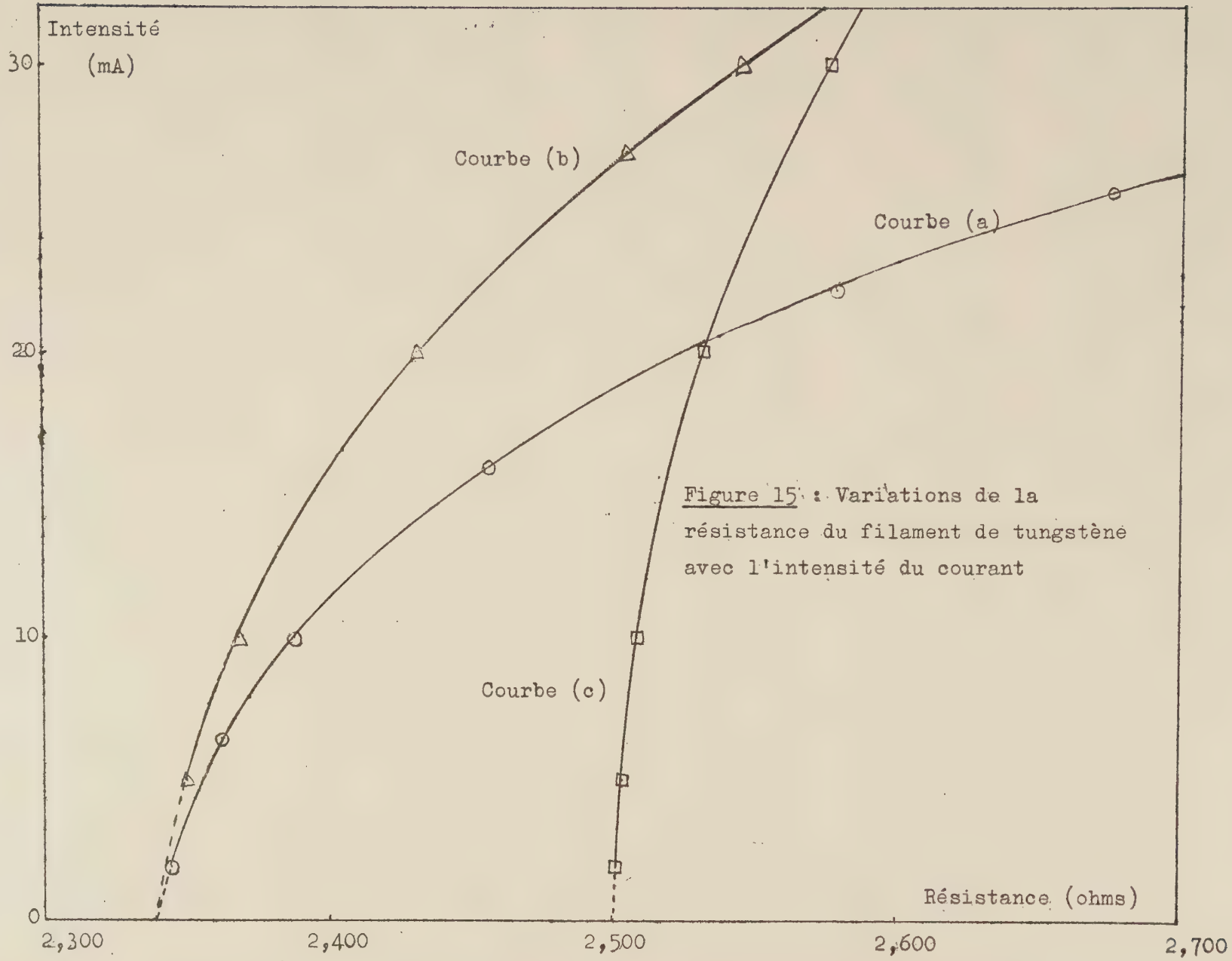


Figure 15 : Variations de la résistance du filament de tungstène avec l'intensité du courant

Tableau IV

Diminution de la résistance R_{T_2} d'un filament de tungstène après une opération de flashage (temps o = cessation du flashage)(i = 30,00 m A)

Temps	3'	5'	8'57"	12'35"	16'47"	22'25"	30'02"	40'10"
R_{T_2} (ohms)	2,625	2,608	2,593	2,584	2,575(5)	2,567	2,561	2,556

L'intensité du courant parcourant le filament est maintenue égale à 30,00 mA, à 0,01 m A près, en agissant sur le rhéostat R_S du circuit de chauffage du filament (figure 6). Les résultats du tableau IV concernent une expérience dans laquelle R_S est égal en moyenne à 194,6 Ω.

On s'assure également de la constance au 1/20 degré près de la température de l'eau du thermostat dans laquelle plonge l'ampoule réactionnelle.

La courbe (b) de diminution de la résistance du filament avec l'intensité est ensuite tracée (figure 15), environ une heure après le chauffage à l'incandescence. Elle fournit par extrapolation pour un courant nul la valeur R_{T_1} de la résistance, soit 2,341 Ω. Cette valeur tient compte de la résistance des fils de jonction et des tiges de tungstène, égale à 0,103 Ω, mesurée dans l'air, en réunissant par un conducteur en cuivre de résistance négligeable les deux tiges de tungstène préalablement désoudées des tubes en kovar et du filament.

Les courbes (a) et (b) extrapolées conduisent à la même valeur R_{T_1} de la résistance. Ce résultat fournit la preuve du caractère reproductif des mesures de résistance au 1/2000 près environ et montre que la valeur intrinsèque de la résistance du filament peut être obtenue quelle que soit la pression régnant dans l'ampoule réactionnelle. Néanmoins, la pré-

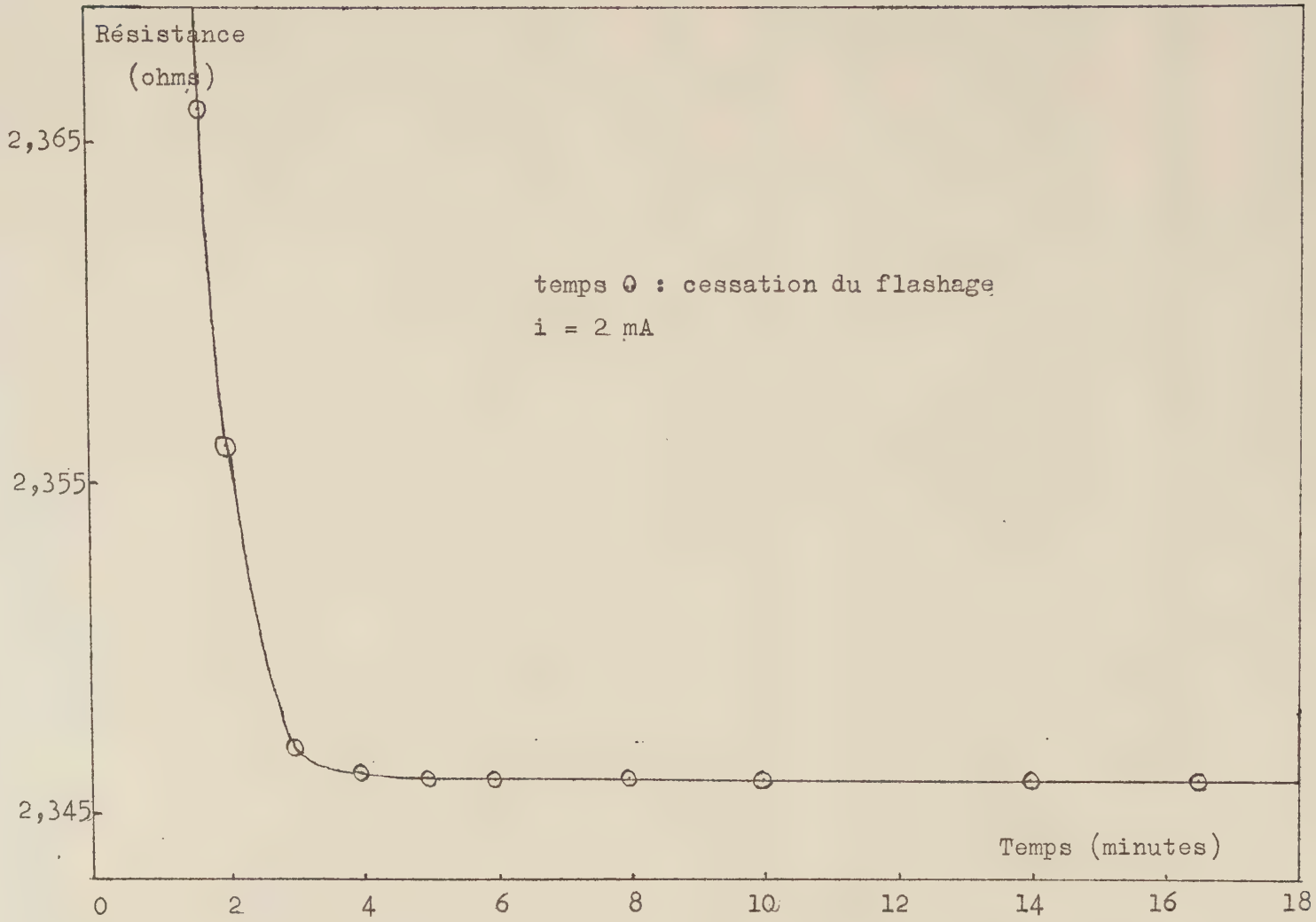


Figure 16 : Variation de la résistance d'un filament de tungstène après une opération de flashage .

sence de néon sous la pression de 0,1 mm Hg par exemple facilite l'équilibre thermique du filament parcouru par un courant d'intensité donnée et permet de déterminer dans un temps plus court les différents points nécessaires au tracé de la courbe (b) de la figure 15.

c) Détermination du coefficient de température de résistance du filament :

Sans qu'il soit procédé au flashage du filament, de façon à ne pas modifier l'état de sa surface, le bain d'eau thermostatisé est porté à la température $R_{T'_1}$ (314,9°K). Une demi-heure environ après que cette température soit atteinte, la diminution de la résistance du filament avec l'intensité du courant qui le parcourt est tracée (courbe (c) de la figure 15). Elle fournit par extrapolation pour un courant nul la valeur $R_{T'_1}$ soit 2,501 Ω.

Le coefficient α donné par l'expression (7) est égal à 0,00449/deg., en bon accord avec la valeur 0,0045 de la littérature (65).

d) Mesure de la durée de la perturbation thermique due au flashage :

Trente minutes après que la température de l'eau du thermostat soit revenue à 298°K, le filament est flashé à 2200°C pendant une minute, puis immédiatement relié au pont de Thomson et parcouru par un courant constant de 2 m A suffisant pour élever sa température d'environ 0,5° au dessus de 298°K. La diminution de la résistance du filament avec le temps est mesurée (courbe de la figure 16) et fournit la durée de la variation de la résistance du filamentdue à la perturbation thermique que provoque le flashage. Cette durée, voisine de 5 minutes, est du même ordre de grandeur que celles obtenues par Roberts d'une part (44), Eggleton et ses collaborateurs d'autre part (51). Elle est très inférieure à celle mesurée par Bremner (50) avec la cellule schématisée sur la figure 7.

La connaissance de cette durée permet de conclure que la valeur 2,625 Ω de la résistance du filament mesurée 3 minutes après la cessation du flashage dans l'expérience n° 2 (tableau IV) ne peut pas être

utilisée pour la détermination du coefficient d'accomodation du néon à l'instant zéro. Par contre, les valeurs postérieures à l'instant t = 5 minutes (y compris la valeur 2,608 Ω) sont valables.

e) Calcul du coefficient d'accomodation du néon vis-à-vis du tungstène propre :

Il est d'abord procédé au calcul précis du diamètre d du filament de tungstène, la valeur 0,07 mm étant exacte à 2 % près seulement. Si ℓ désigne la longueur du filament mesurée in situ dans l'ampoule réactionnelle au cathétomètre (16,4 cm), ρ_{T_1} la résistivité du tungstène à 298°K obtenue à partir de la résistivité à 293°K ($5,51 \cdot 10^{-6}$ cm) fournie par la littérature (66) et du coefficient α mesuré, R_{T_1} la résistance à 298°K du filament n'ayant subi aucune opération de flashage (2,329 Ω), le diamètre d est donné par l'expression :

$$d = \sqrt{\frac{\rho_{T_1} \cdot 4\ell}{\pi \cdot R_{T_1}}} \qquad (20)$$

La valeur ainsi trouvée est de 0,0711 mm. L'aire A de la section droite du filament est ensuite facilement calculée. La connaissance de ces différentes caractéristiques physiques du filament étudié est nécessaire pour la suite des calculs.

Variation t = f (q)

En remplaçant dans l'expression (9) $\begin{cases} n = \frac{1}{4,18} \cdot \frac{i^2 \rho_{T_1}}{K A^2} \\ m = \frac{2\pi rq}{K A} - \alpha n \end{cases}$

i (30,00 mA), ρ_{T_1}, r, A, A^2 par leurs valeurs, il est possible de calculer les coefficients m et n. La conductivité thermique K du tungstène, égale à 0,40 cal/cm/sec/deg, est celle donnée par Kannuluik (67)

$$\begin{cases} n = 1,925706 \\ m = 1,40315 \cdot 10^3 \cdot q - 0,0086464 \end{cases}$$

Il suffit ensuite de donner successivement à q un certain nombre de valeurs arbitraires pour obtenir les valeurs de m correspondantes et

finalement les valeurs de $\bar{t}$ au moyen de l'expression (12) -(lorsque m est positif)-. La courbe de la figure 17 est représentative de la variation $\bar{t} = f(q)$.

Les valeurs expérimentales de R_{T_2} (tableau IV) (sauf celle relative au temps t = 3 minutes) fournissent, au moyen de l'expression (5), des valeurs de $\bar{t}$ lesquelles donnent, par intrapolation sur la courbe de la figure 17, les valeurs de q correspondantes.

Si l'on confond provisoirement les valeurs de q ainsi obtenues avec celles de q_g non encore déterminées, l'expression (3) permet de calculer les coefficients d'accomodation du néon vis-à-vis du tungstène (non corrigés des pertes calorifiques qr) :

$$a = \frac{\sqrt{\quad\quad}}{1{,}74 \cdot 10^{-4} \cdot p} \cdot q_g = 3{,}344 \cdot 10^3 \cdot q_g \quad (3)$$

. Les valeurs ainsi obtenues se placent sur la courbe de la figure 18. Cette courbe est représentative de l'expérience dans laquelle le filament de tungstène a été dégazé sous une pression d'environ 10^{-9} mm Hg.

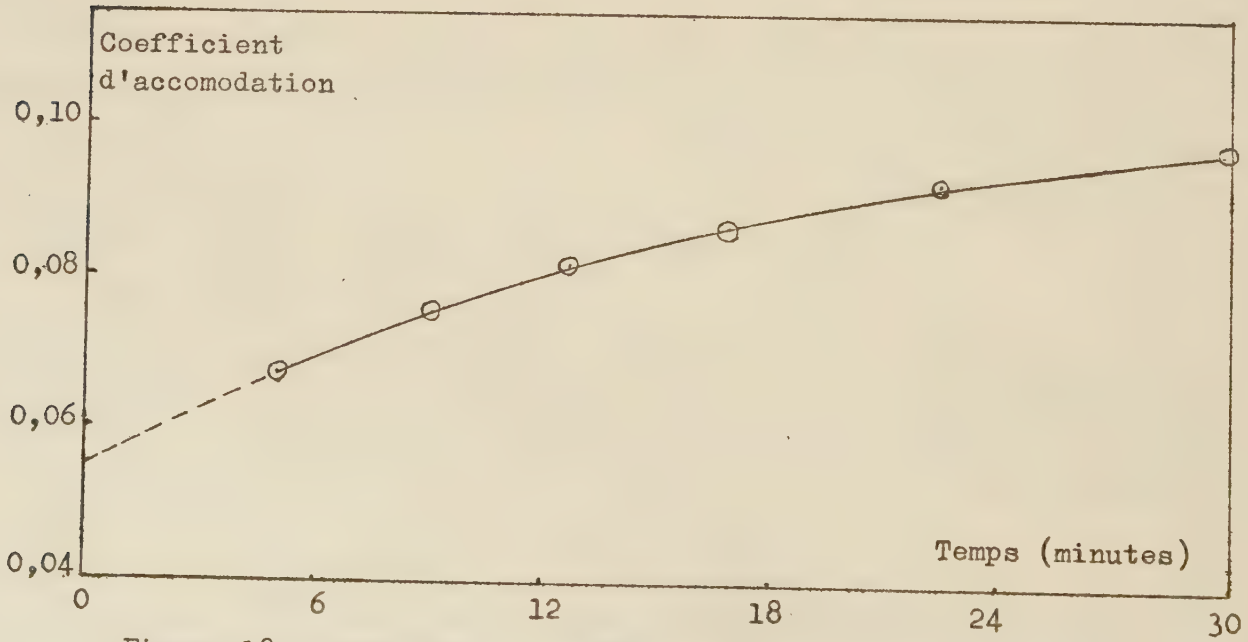


Figure 18 : Variation du coefficient d'accomodation du néon vis-à-vis du tungstène, en fonction du temps.

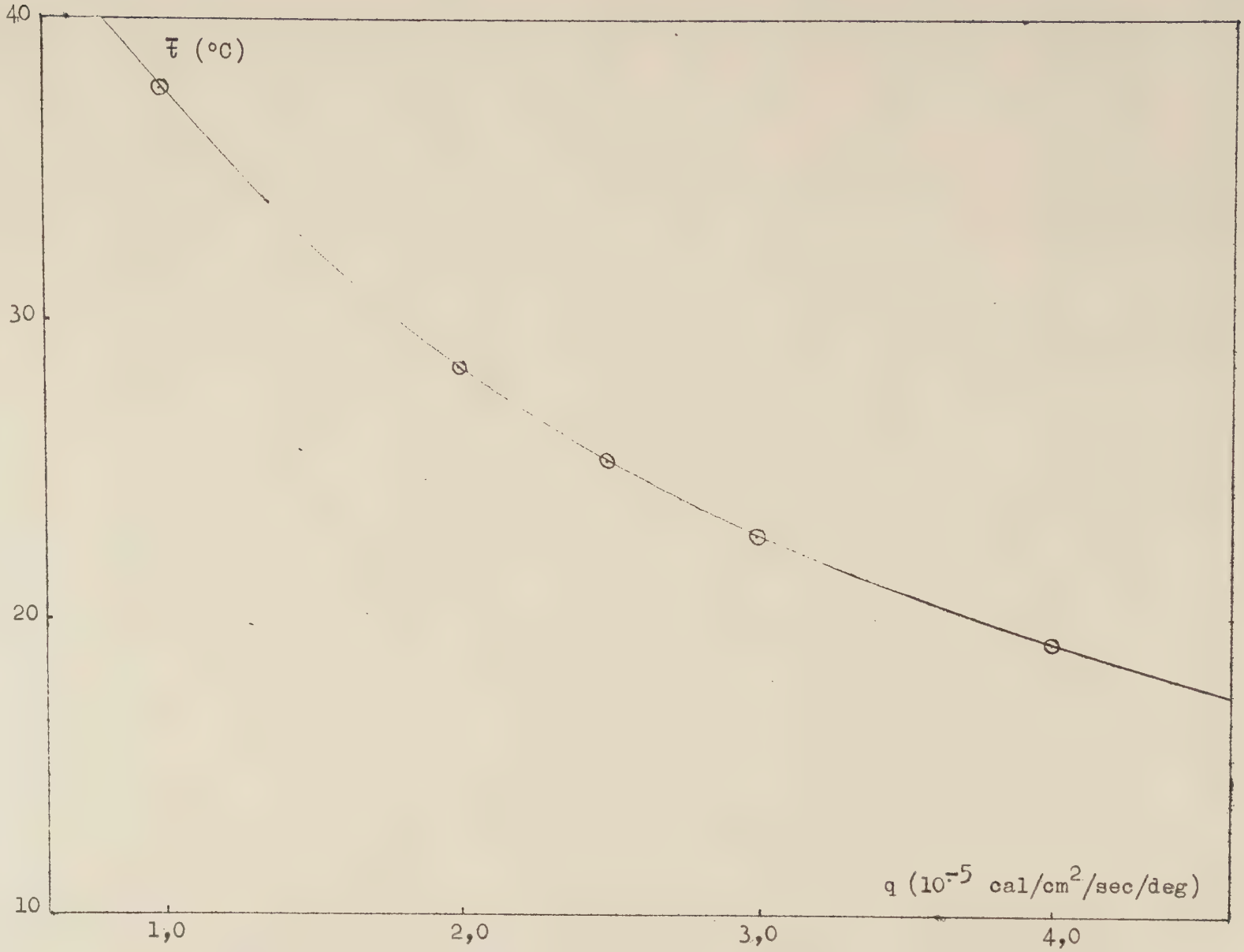


Figure 17 : Variation de l'excès de température moyen du filament en fonction de ses pertes calorifiques

L'extrapolation jusqu'au temps zéro (figure 18) fournit la valeur du coefficient d'accomodation, relative à une surface propre de tungstène, soit 0,056.

Comme cette valeur est la seule qui soit caractéristique de la surface propre du filament de tungstène considéré, le calcul des pertes de chaleur par rayonnement et par conduction à travers la masse du fil est effectué uniquement pour a = 0,056.

Calcul de q_r

La valeur numérique a = 0,056 correspond à une valeur de q bien déterminée, calculée au moyen de (3), ($1{,}675 \cdot 10^{-5}$ calories/cm^2/sec/deg.) et à une valeur de $\bar{t}$ de 30,85°C (obtenue par intrapolation sur la courbe de la figure 17). L'expression (5) permet de calculer R_{T_2} lorsque $\bar{t}$ = 30,85°C, soit 2,632 Ω.

La courbe (a) de la figure (15) indique que, sous vide, un courant de 24 mA est nécessaire pour que le filament ait cette résistance.

En remplaçant dans l'expression (9) i par 24 mA (au lieu de 30,00 mA précédemment), les nouveaux coefficients m et n sont calculés :

$$\begin{cases} n = 1{,}232452 \\ m = 1{,}40315 \cdot 10^3 \cdot q - 0{,}0055337 \end{cases}$$

Le processus de la détermination de q_r, correspondant à $\bar{t}$ = 30,85°C est analogue en tous points à celui utilisé pour calculer q. Finalement, $q_r = 1{,}18 \cdot 10^{-6}$ cal/cm^2/sec/deg.

Il devient possible de calculer les pertes de chaleur q_g dues à la conduction thermique du gaz, au moyen de l'expression (4) :

$$q_g = q - q_r \quad (4)$$

A la valeur obtenue, $q_g = 15{,}57 \cdot 10^{-6}$ cal/cm^2/sec/deg. correspond un coefficient d'accomodation du néon égal à 0,052.

Conclusions.

Des calculs assez longs sont nécessaires pour passer de la valeur de la résistance du filament mesurée au pont de Thomson au coefficient d'accomodation. Nous n'avons effectué la détermination précise de la grandeur q_g, corrigée des pertes q_r, que dans le cas du coefficient d'accomodation du néon vis-à-vis du tungstène dont la surface est supposée propre. En effet, pour les alliages palladium-or, les variations du coefficient d'accomodation du néon dues aux modifications de l'état de surface des filaments qu'entraînent les opérations de chauffage à l'incandescence, sont bien supérieures à celles obtenues en tenant compte des pertes calorifiques par rayonnement et par conduction à travers les filaments.

Alors que la grandeur q_r modifie seulement, dans le cas de ces alliages, le troisième chiffre significatif des coefficients d'accomodation, les opérations de flashage produisent des variations qui peuvent porter sur le deuxième et même sur le premier chiffre (cf. tableau VII).

La valeur o,o52 que nous avons obtenue est en bon accord avec celle généralement donnée par Roberts, 0,057, dans des expériences (44) où la protection du filament des gaz résiduels de l'enceinte réactionnelle est particulièrement soignée. Elle concorde également avec les résultats obtenus par Eggleton et ses collaborateurs (51) au cours des expériences destinées à vérifier les conclusions de Bremner (50) sur les travaux de Roberts.

L'augmentation du coefficient d'accomodation du néon depuis la valeur minimum 0,052 est lente. La valeur 0,100 est atteinte au bout de 40 minutes environ (cf. figure 18). Ce laps de temps était respectivement de 10 et 30 minutes dans les expériences de Roberts et d'Eggleton.

Ces raisons et le fait que la valeur 0,052 soit relative à un filament de tungstène dégazé à 2200°C sous une pression de l'ordre de 10^{-9} mm Hg, incitent à penser que cette valeur concerne très certainement un filament de tungstène dont la surface est débarrassée d'impuretés gazeuses.

Néanmoins, la rugosité du filament n'est pas nulle au moment de l'expérience et des aspérités superficielles se traduisent, ainsi que cela a été montré au chapitre II, par un accroissement du coefficient d'accomodation par rapport à celui de la surface de rugosité nulle. Aussi il est probable que la valeur 0,052 est encore supérieure à la valeur théorique du coefficient d'accomodation du néon vis-à-vis d'une surface de tungstène propre et parfaitement lisse.

L'aspect de la surface du filament de tungstène qui a subi un grand nombre de chauffages à 2200°C, sous vide poussé ou en présence de néon, est donné par le cliché n° 2 de la figure 23. Sa comparaison avec le cliché n° 1 relatif au filament vierge montre que les flashages se sont traduits par une disparition des stries provoquées par les défauts des filières. Des aspérités existent maintenant à la surface du filament, mais il semble que celle-ci demeure relativement peu tourmentée. Simultanément, la résistance du filament est passée de 2,329 à 2,341 Ω.

En conclusion, le flashage à 2200°C sous une pression résiduelle de 10^{-9}mm Hg paraît être un procédé de nettoyage de la surface d'un filament très efficace dans le cas du tungstène et ne s'accompagnant pas d'un accroissement important de la rugosité du métal.

B) Influence de l'état de propreté du tungstène sur le coefficient d'accomodation du néon

Il a été précisé au chapitre II que l'état de surface est responsable en grande partie des divergences entre les résultats de divers expérimentateurs.

Nous avons pu montrer de façon très nette l'influence de ce facteur sur les valeurs numériques des coefficients d'accomodation, en réalisant une série d'expériences dans lesquelles le filament en tungstène a été dégazé sous des pressions finales plus élevées que 10^{-9}mm Hg. Une décontamination totale n'est pas ainsi réalisée et la présence de gaz de l'air en quantité plus importante explique le recouvrement plus rapide de

la surface du filament, ce qu'illustrent clairement les résultats du tableau V et les courbes de l'accroissement avec le temps des coefficients d'accomodation déterminés sans tenir compte des pertes calorifiques q_r (figure 19).

Tableau V

Pression durant le flashage (mm Hg)	$2 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-8}$	$7 \cdot 10^{-9}$	10^{-9}
Coefficient d'accomodation	0,32	0,25	(0,11-0,074)	(0,060-0,056)	0,056

Ainsi le coefficient d'accomodation du néon augmente de 0,056 à 0,32 lorsque le dégazage préalable du filament est effectué sous des pressions croissantes dans le domaine 10^{-9} - 10^{-5} mm Hg.

La réalisation de pressions inférieures à 10^{-8} mm Hg environ dans l'ampoule réactionnelle, lors du flashage sous vide du filament, est nécessaire pour étudier les échanges thermiques du néon avec une surface de tungstène suffisamment propre. Lorsque cette condition n'est pas réalisée, les gaz résiduels dans l'ampoule doivent polluer très rapidement la surface du filament qui a été débarrassée des impuretés par l'opération de flashage. Il devient alors impossible de déterminer le coefficient d'accomodation relatif à la surface propre de tungstène.

La formation d'une couche d'impuretés adsorbées à la surface du filament se traduit par l'accroissement du coefficient d'accomodation avec le temps, après un flashage en présence de néon. Les courbes de la figure 19 sont représentatives de ce phénomène. Les valeurs du coefficient d'accomodation obtenues au bout d'un temps suffisamment long (quelques heures par exemple) sont aussi égales à celles du néon vis-à-vis du filament qui n'a pas été flashé en présence de ce gaz.

Dans le cas d'expériences relatives à la réalisation de vides peu poussés dans l'enceinte réactionnelle avant l'introduction du néon (pressions du domaine 10^{-5} à 10^{-6} mm Hg), il semble que la contamination du filament existe déjà lorsque les premières mesures de la résistance sont effectuées. Ce résultat est en accord avec les vitesses d'adsorption élevées de l'azote et de l'oxygène sur des surfaces de tungstène. L'extrapolation du coefficient d'accomodation jusqu'au temps zéro ne permet pas d'avoir la valeur de a pour la surface propre. Ce résultat tend à montrer que l'efficacité du nettoyage de la surface d'un filament par la technique du flashage dépend étroitement du vide poussé sous lequel a lieu son dégazage.

Au contraire, lorsque la pression résiduelle dans l'enceinte à vide très élevé est au plus égale à quelques 10^{-8} mm Hg, la contamination de la surface du filament à partir du temps zéro peut-être suivie sur les courbes correspondantes de la figure 19. La vitesse de l'accroissement du coefficient d'accomodation permet même d'avoir une idée assez précise de la vitesse d'adsorption des gaz à la surface des filaments. Ainsi sous une pression préalable de 10^{-9} mm Hg, la pollution de la surface est plus lente que sous $7 \cdot 10^{-9}$ mm Hg, alors que les valeurs du coefficient d'accomodation au temps zéro sont très peu différentes.

La réalisation de pressions inférieures ou égales à 10^{-8} mm Hg paraît indispensable pour la détermination des coefficients d'accomodation du néon vis-à-vis d'une surface propre de tungstène. Ces conditions opératoires seront par conséquent utilisées lors de l'étude des filaments d'alliages palladium-or.

C) Variation du coefficient d'accomodation du néon sur le tungstène lors d'une addition d'hydrogène

L'examen de la structure électronique de l'atome de tungstène montre qu'il existe des trous dans la couche 5 d de cet élément.

couche	K	L	M	N	O				P
sous-couche					5s	5p	5d	5f	6s
Nombre d'électrons	2	8	18	32	2	6	④		2

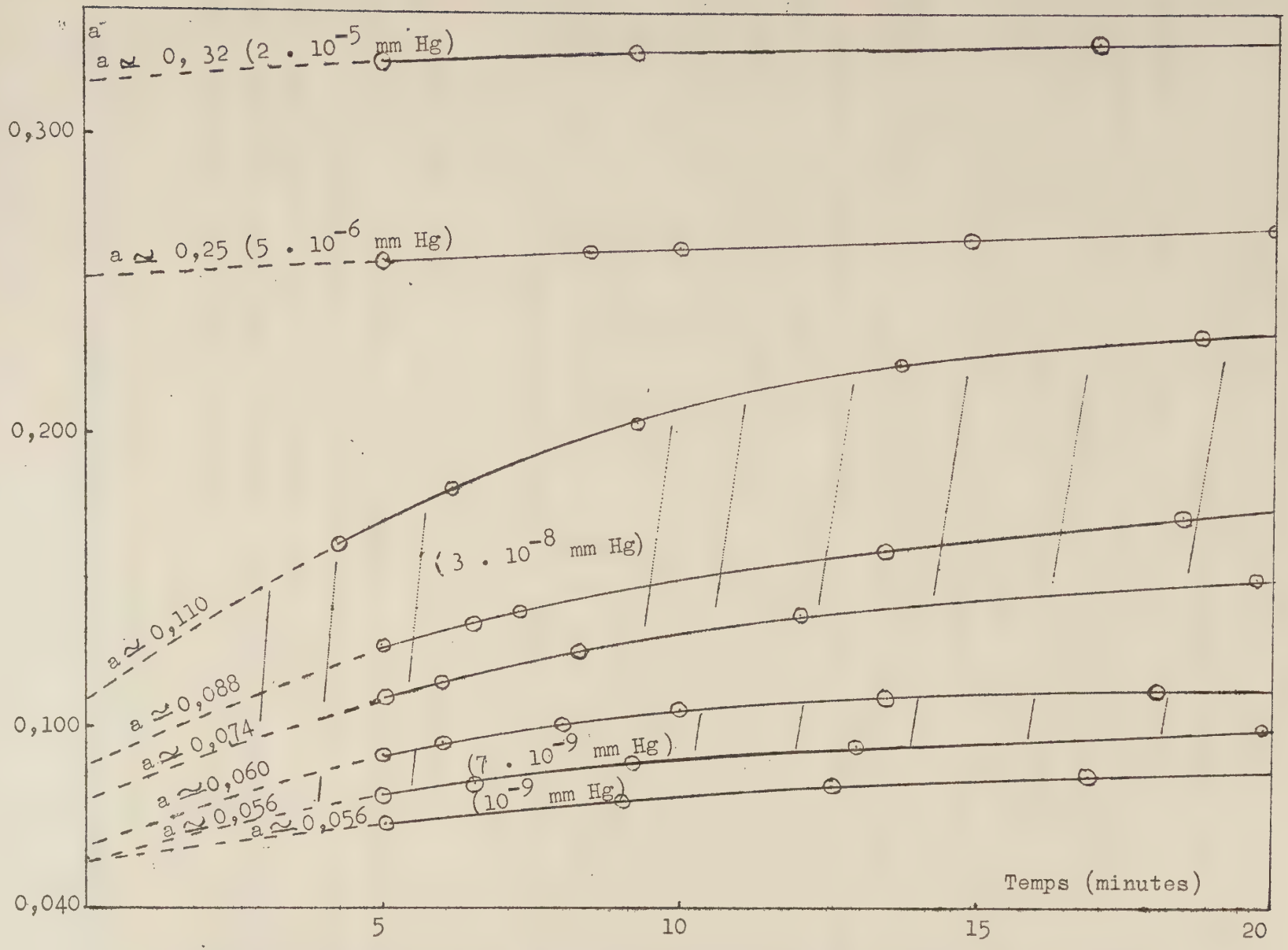


Figure 19 : Variations des coefficients d'accomodation du néon vis-à-vis du tungstène, pour différentes valeurs de la pression résiduelle dans l'ampoule à filament

Les considérations théoriques sur l'activité catalytique des métaux exposées dans l'introduction de ce travail permettent de prévoir que l'hydrogène s'adsorbe chimiquement sur ce métal.

Roberts (44) a effectivement observé une adsorption d'hydrogène sur le tungstène, au moyen de la variation du coefficient d'accomodation du néon consécutive à l'introduction de faibles quantités d'hydrogène dans le néon sous la pression de 0,1 mm Hg. Selon Roberts, une addition d'hydrogène sous une pression au moins égale à $3 \cdot 10^{-4}$ mm Hg produit une brusque augmentation du coefficient d'accomodation du néon jusqu'à la valeur 0,17.

Le dispositif expérimental de la figure 3, dans lequel la mesure de la pression de mélanges gazeux de néon et d'hydrogène est réalisée au moyen de la jauge de Pirani J_1, ne permet pas l'introduction d'hydrogène sous une pression inférieure à 10^{-3} mm Hg. La courbe d'étalonnage de la figure 9 montre que seules des pressions d'hydrogène de quelques 10^{-3} mm Hg sont mesurables au moyen de cette jauge avec une bonne précision. Nous avons choisi la valeur $8 \cdot 10^{-3}$ mm Hg qui correspond à une déviation de 82 mm de notre appareil de mesure (en augmentation de 7 mm par rapport au néon seul sous la pression de 0,1 mm Hg). Cette quantité d'hydrogène n'est pas négligeable devant celle de néon. De ce fait, le transfert d'énergie, du filament de tungstène au gaz, s'effectue à la fois par les atomes de néon et par les molécules d'hydrogène.

L'expression (3) : $a = \dfrac{\sqrt{MT_1}}{1{,}74 \cdot 10^{-4} \cdot p} \cdot q_g = 3{,}344 \cdot 10^3 \cdot q_g$

utilisée pour le calcul du coefficient d'accomodation du néon seul sous la pression de 0,1 mm Hg, doit alors être modifiée en tenant compte que la pression p est passée de 0,100 à 0,108 mm Hg, que la masse atomique du néon est remplacée par la masse moléculaire moyenne du mélange de néon et d'hydrogène, soit 18,85 g, et enfin que ce mélange est constitué par deux gaz, l'un monoatomique et l'autre diatomique.

Eggleton et Tompkins (49) proposent d'utiliser la relation (3') pour le calcul du coefficient d'accomodation d'un gaz diatomique de poids

moléculaire M', sous la pression p' et à la température T_1 :

$$a = \frac{\sqrt{M'T_1}}{1{,}74 \cdot 10^{-4} \cdot p' \left(\frac{C_v}{2R} + \frac{1}{4} \right)} \cdot q_g \qquad (3'),$$

où C_v représente la chaleur spécifique du gaz à volume constant et R la constante molaire des gaz parfaits.

La chaleur spécifique C_v de l'hydrogène moléculaire est égale à 4,8543 cal/mole, ce qui fournit pour $\left(\frac{C_v}{2R} + \frac{1}{4}\right)$, la valeur 1,472. En remarquant que le mélange gazeux sous la pression de 0,108 mm Hg comprend du néon sous 0,1 mm Hg et de l'hydrogène sous 0,008 mm Hg, la combinaison des relations (3) et (3') conduit dans ce cas à l'expression numérique suivante pour le coefficient d'accomodation du mélange :

$$a_{(Ne,H_2)} = 2{,}891 \cdot 10^3 \cdot q_g \qquad (3'')$$

L'admission d'hydrogène sous la pression de $8 \cdot 10^{-3}$ mm Hg dans l'enceinte réactionnelle contenant le néon (point A, figure 20) produit en moins de deux minutes une augmentation du coefficient d'accomodation du néon depuis la valeur 0,10 jusqu'à la valeur finale d'environ 0,16, calculée au moyen de l'expression (3''). Cette valeur est en bon accord avec le résultat obtenu par Roberts (0,17) lors de l'introduction d'hydrogène sous des pressions comprises entre $3 \cdot 10^{-4}$ et $3 \cdot 10^{-3}$ mm Hg.

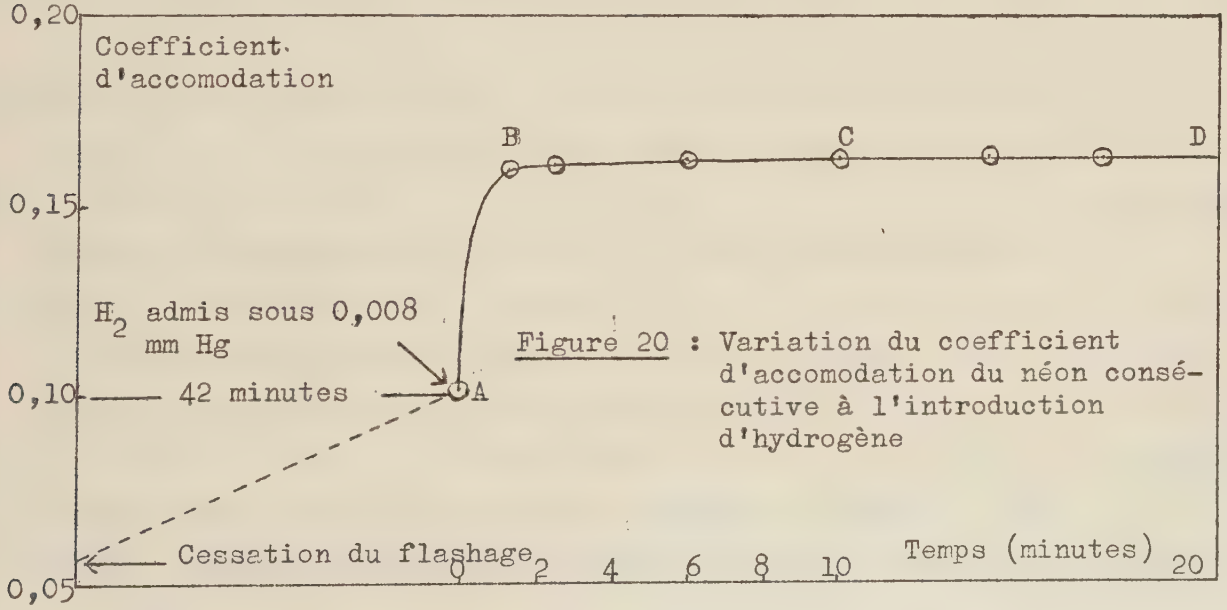


Figure 20 : Variation du coefficient d'accomodation du néon consécutive à l'introduction d'hydrogène

Après la première mesure de la résistance du filament consécutive à l'admission d'hydrogène (point B, figure 20), il se produit parfois pendant quelques minutes une légère variation de la résistance, due probablement au fait que l'hydrogène introduit dans l'ampoule réactionnelle est à une température différente de la température T_1 du bain d'eau (298°K) (portion BC de la courbe). Ce n'est que lorsque la température du mélange des deux gaz est devenue égale à T_1 que la résistance du filament cesse de varier (portion CD, figure 20). C'est cette dernière valeur constante de la résistance qui fournit le coefficient d'accomodation $a_{(Ne,H_2)}$ du mélange de néon et d'hydrogène.

Sous la pression de $8 \cdot 10^{-3}$ mm Hg, l'adsorption de l'hydrogène est donc beaucoup trop rapide pour qu'il soit possible de faire une étude cinétique de la chimisorption de ce gaz à la surface du tungstène.

L'introduction d'hydrogène sous une pression inférieure à 10^{-5} mm Hg aurait sans doute permis de suivre son adsorption sur le filament en fonction du temps. Mais des pressions partielles aussi faibles ne peuvent être mesurées de façon précise qu'en faisant appel à la théorie de l'écoulement d'un gaz dans un tube capillaire de très faible diamètre (55); or de tels tubes présentent l'inconvénient d'être difficilement dégazables et interdisent vraisemblablement l'obtention de pressions finales aussi basses que 10^{-9} mm Hg.

Pour cette raison, la cinétique de la chimisorption d'hydrogène sur les filaments métalliques n'a pu être réalisée.

Remarque :

Si la valeur numérique du coefficient d'accomodation du mélange gazeux de néon et d'hydrogène, $a_{(Ne,H_2)}$, obtenue ne diffère pas du coefficient d'accomodation du néon seul, il est permis de supposer qu'aucune adsorption de H_2 n'a eu lieu. Inversement, une différence sensible entre $a_{(Ne, H_2)}$ et a signifie l'adsorption de ce gaz.

Nous n'avons pas cru devoir suivre l'adsorption d'hydrogène à la surface des filaments métalliques au moyen de la variation du coefficient

d'accomodation du néon seul (donné par l'expression (3)), du fait de la quantité d'hydrogène non négligeable introduite (0,008 mm Hg).

2°) Mesure des coefficients d'accomodation du néon vis-à-vis des alliages palladium-or.

Les alliages à 100 %, 80 %, 60 %, 50 %, 40 %, 30 %, 20 %, et 0 % d'atomes de palladium ont été utilisés. Ils nous ont été fournis, comme pour le tungstène, sous forme de filaments d'environ 0,07 mm de diamètre.

Le processus de la détermination expérimentale et du calcul des coefficients d'accomodation du néon vis-à-vis des alliages Pd-Au est semblable à celui examiné en détail dans le cas du tungstène.

Les points de fusion des alliages utilisés, compris entre 1063°C et 1555°C, interdisent de les dégazer à une température aussi élevée que le tungstène. Dans les nombreuses expériences avec ces alliages, il a été procédé au flashage du filament sous une pression résiduelle comprise entre 10^{-8} et 10^{-9} mm Hg, à une température variant entre 800°C environ pour les alliages riches en or jusqu'à 1100°C environ pour les alliages riches en palladium. Les températures de flashage supérieures à 1000°C ont été mesurées au micropyromètre optique. Les températures du domaine 800-1000°C ont été estimées de façon approximative, à partir de la couleur du filament porté à l'incandescence, en l'absence de données précises sur les coefficients de température de résistance des alliages Pd-Au au-delà de 160°C qui auraient permis, par mesure de la résistance des filaments au cours du flashage, de déterminer ces températures. La durée de la perturbation thermique qui est de 5 minutes dans le cas d'un filament de tungstène chauffé à 2200°C n'est plus que de 4 et de 3 minutes environ pour les alliages riches en palladium et en or respectivement.

Les alliages riches en or subissent des déformations importantes lorsqu'ils sont chauffés à l'incandescence. Les flashages se traduisent par une modification notable de certaines caractéristiques des filaments, comme ceci est précisé plus loin. Cependant, la méthode utilisée pour mesu-

rer l'excès de température du filament décrite antérieurement (chapitre II), évite toute possibilité d'introduire une erreur due à un changement des constantes du fil entraîné par le flashage.

Quelques données géométriques et physiques des filaments d'alliages étudiés sont consignées dans le tableau VI.

Tableau VI

Alliage (% Pd)	0	20	30	40	50	60	80	100
Longueur (cm)	16,15	16,35	16,4	16,8	16,85	16,45	16,7	16,7
Diamètre ($mm \cdot 10^{-4}$)	707	693	700	686	663	665	696	700
Coefficient α ($deg^{-1} \cdot 10^{-3}$) A	3,40	0,64	0,55	0,34	0,65	0,79	1,74	3,30
Coefficient α ($deg^{-1} \cdot 10^{-3}$) B	3,60	0,62	0,544	0,34	0,62	0,74	1,73	3,40
Résistivité ρ_o ($\Omega cm \cdot 10^{-6}$)	2,40	12,60	18,09	24,70	26,32	25,26	18,02	10,21
Conductivité thermique K à 25°C (cal/cm/sec/deg)	0,700	0,134	0,100	0,091	0,084	0,084	0,098	0,17

Ce tableau appelle des remarques et des précisions.

La longueur des filaments est mesurée in situ dans l'ampoule réactionnelle au moyen d'un cathétomètre au 1/100 mm.

Le diamètre de chaque filament d'alliage a été calculé, comme pour le tungstène, au moyen de l'expression (20), c'est-à-dire en fonction de la longueur ℓ et de la résistance R_{T_1} mesurées, de la résistivité ρ_{T_1} obtenue à partir de la résistivité ρ_o à 0°C indiquée par la littérature (68) et du coefficient α mesuré. Le diamètre ainsi calculé diffère généra-

lement de moins de 2 % de la valeur 0,0700 mm. Seuls les alliages à 50 et 60 % de palladium ont un diamètre trop faible d'environ 5 %. La confirmation de ce résultat a été donnée par l'examen au microscope OPL de ces deux filaments, dont le diamètre ainsi déterminé est d'environ 0,067 mm.

Le coefficient de température de résistance d'un alliage est représentatif, au même titre que sa résistivité ρ_o, de l'homogénéité et de la pureté du filament. Dans le tableau VI sont donnés les coefficients de température de résistance α indiqués par Geibel (valeurs A (68)) et ceux que nous avons déterminés au moyen de l'expression (7) en mesurant la résistance de chaque filament à deux températures différentes T_1 et T'_1, en présence de néon sous la pression de 0,1 mm Hg. (valeurs B). Ces deux séries de valeurs sont représentées sur la figure 21. La concordance généralement observée

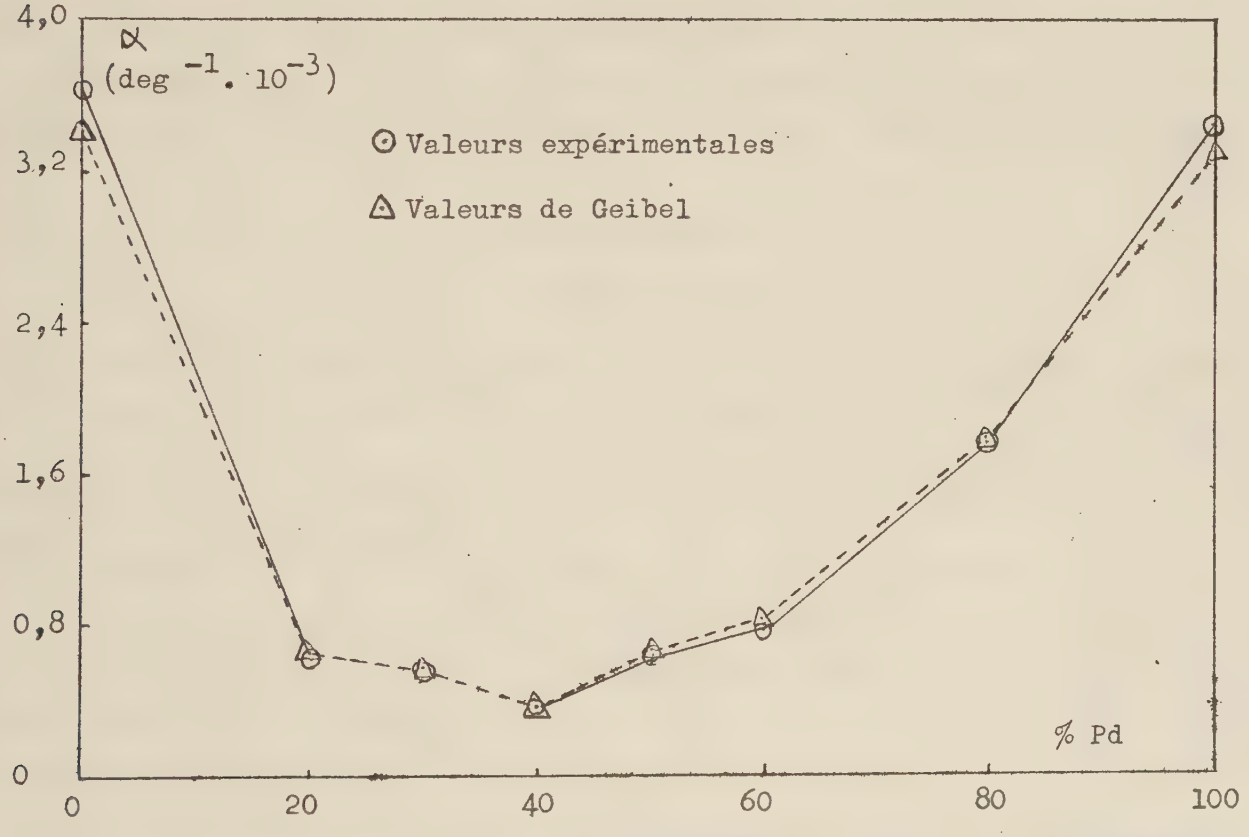


Figure 21 : Coefficients de température de résistance d'alliages Pd - Au de différentes compositions

est satisfaisante, compte tenu de la précision assez faible avec laquelle est mesurée T'_1. En effet, aux températures voisines de 40°C (ordre de grandeur de T'_1), le refroidissement de l'eau du thermostat par l'air ambiant est relativement important et crée un gradient de température d'environ 0,2°C dans le bain thermostatisé, malgré la circulation de l'eau. De ce fait, la température T'_1 est connue à plus de 0,1°C près, enntrairement à T_1 (25°C) beaucoup plus proche de la température de l'air ambiant.

Les valeurs numériques des conductivités thermiques (tableau VI) sont celles données par Schulze (69).

a) - Influence de la rugosité et du dégazage des filaments sur les coefficients d'accomodation du néon -

Plusieurs filaments d'alliages Pd-Au ont été l'objet de l'étude de la variation du coefficient d'accomodation extrapolé au temps zéro, avec la pression du flashage préalable. Le tableau VII donne les résultats obtenus.

Tableau VII

Alliage (% Pd) / Pression (mm Hg)	0	20	30	40	50	60	80	100
10^{-7}					0,365	0,325		0,332
$5 \cdot 10^{-8}$	0,266	0,295		0,212				
10^{-8}	0,298	0,298	0,352					0,280
10^{-9}				0,226	0,335	0,288	0,274	0,238

L'influence de la pression est moins nette que dans le cas du tungstène, car avec les alliages Pd-Au apparaît en plus une modification importante de la rugosité de la surface, comme ceci est précisé plus loin. L'obtention d'une surface moins contaminée et l'augmentation de sa rugosité

se traduisant respectivement par une diminution et un accroissement du coefficient d'accomodation. De ce fait, deux évolutions sont possibles, selon que l'un ou l'autre de ces effets prédomine.

Il est important de remarquer que les valeurs numériques du coefficient d'accomodation sont, de haut en bas des colonnes verticales du tableau VII, conformes à l'ordre dans lequel les expériences ont été réalisées. Comme les flashages successifs du filament sont la cause de l'augmentation de sa rugosité, il en résulte par exemple que la rugosité du filament de palladium pur (voir cliché n° 12, figure 23) est plus élevée lorsque a = 0,238 que lorsque a = 0,332.

Si la rugosité des filaments n'augmentait pas avec le nombre des flashages auxquels ils sont soumis, les valeurs numériques des coefficients d'accomodation devraient diminuer de haut en bas dans chaque colonne verticale du tableau VII, car elles correspondent à une décontamination plus poussée de la surface, due à l'amélioration du vide. C'est effectivement ce qui se produit pour les alliages ayant 50% et plus d'atomes de palladium. Il semble donc que les propriétés mécaniques des alliages riches en palladium permettent les flashages successifs subis par le filament lorsque la pression passe de 10^{-7} à 10^{-9} mm Hg dans l'enceinte à vide très élevé, sans que leur rugosité augmente de façon notable. La comparaison des clichés n^{os} 8, 10 et 12 (figure 23) des filaments à 60, 80 et 100 % d'atomes de palladium ayant subi un grand nombre de flashages, avec les clichés n^{os} 7, 9 et 11 de ces filaments vierges, montre en effet que l'aspect de la surface des filaments chauffés à l'incandescence diffère d'autant moins de celui des filaments vierges, que l'alliage est plus riche en palladium. Dans le cas du palladium pur et de l'alliage à 80 % de Pd, des joints de grains sont apparus sur les filaments flashés, mais leurs surfaces semblent garder un aspect relativement peu tourmenté. Pour l'alliage à 60 % de palladium, une rugosité commence à apparaître (cliché n° 8), sans doute due à un nouvel arrangement des cristaux superficiels du filament chauffé à l'incandescence. Néanmoins la réalisation d'une pression résiduelle de 10^{-9} mm Hg, au lieu d'une pression de 10^{-7} mm Hg, se traduit encore dans le cas de cet alliage

par l'obtention d'un coefficient d'accomodation plus faible au temps zéro (0,288 contre 0,325), ce qui indique que sa rugosité est demeurée peu importante.

De plus, l'augmentation avec le temps des coefficients d'accomodation du néon vis-à-vis des alliages riches en palladium dégazés sous 10^{-9} mm Hg est très peu accentuée, comme l'indiquent les courbes correspondantes (e')(f')(g')(h') de la figure 22 (sur cette figure, les courbes affectées du signe "prime" sont relatives aux coefficients d'accomodation mesurés après la décontamination la plus poussée du filament). Mais lorsqu'il s'agit des valeurs de a obtenues après dégazage des filaments sous un vide moins poussé (pression de l'ordre de 10^{-7} mm Hg), la pollution de la surface se produit nettement, ce que montre l'accroissement avec le temps du coefficient d'accomodation (courbes (e) et (h) de la figure 22 pour les alliages à 50 et 100 % de Pd).

Ces raisons incitent à penser que les valeurs numériques minimales des coefficients d'accomodation du néon vis-à-vis des alliages à 50 % et plus d'atomes de palladium sont relatives à des surfaces propres de filaments, dont la rugosité après flashage n'est pas modifiée sensiblement par rapport à celle d'un filament vierge.

Dans le cas des alliages riches en or, les phénomènes observés sont différents. Ces alliages semblent subir des déformations importantes lors des chauffages à 800-900°C environ. La comparaison des clichés n°s 3 et 5 (figure 23) des filaments vierges d'or pur et d'alliage à 60 % d'or, avec ceux de ces métaux flashés plusieurs fois (clichés n°s 4 et 6) montre que de nombreuses irrégularités sont apparues sur les surfaces des filaments qui ont subi des chauffages répétés à température élevée. Sur le filament d'or flashé (cliché n° 4), apparaissent avec netteté des plans de translation des cristaux dans une direction cristallographique particulière. Les stries du filament vierge (cliché n° 3) provoquées par les défauts des filières ont par contre disparu.

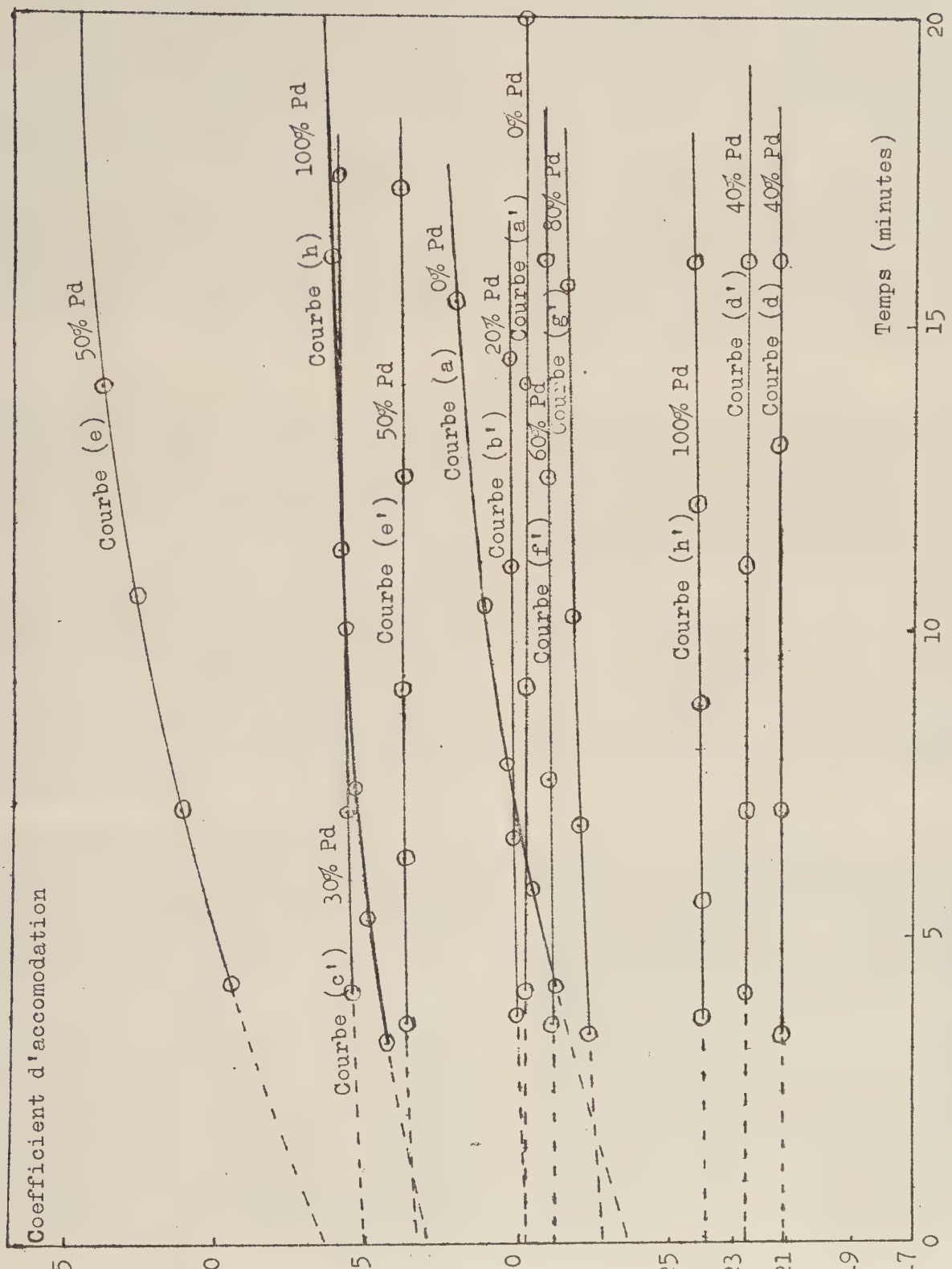


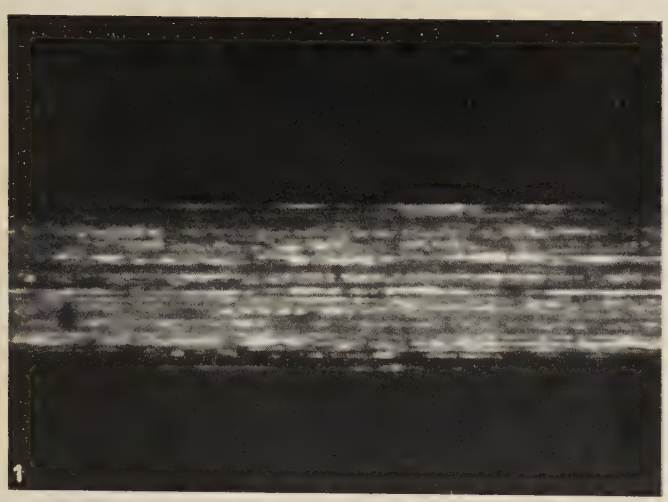
Figure 22 : Augmentation en fonction du temps des coefficients d'accomodation du néon vis-à-vis des alliages palladium - or

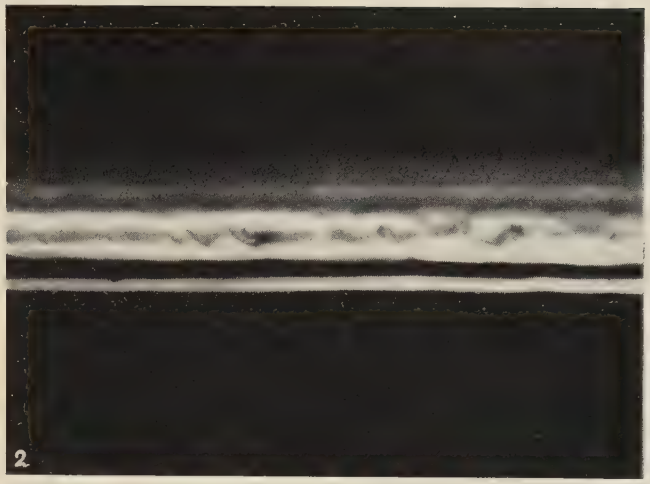
L'accroissement de la rugosité de ces filaments permet sans doute d'expliquer que les coefficients d'accomodation du néon déterminés après le dégazage des filaments sous une pression de 10^{-8} mm Hg pour l'or, et de 10^{-9} mm Hg pour l'alliage à 40 % de palladium, sont supérieurs (tableau VII) à ceux mesurés après flashage des filaments sous des vides moins poussés. La réalisation d'une pression finale plus faible a vraisemblablement conduit à deux phénomènes d'effets contraires sur le coefficient d'accomodation : d'une part l'augmentation de la rugosité avec le nombre de flashages, et d'autre part l'obtention de surfaces davantage décontaminées

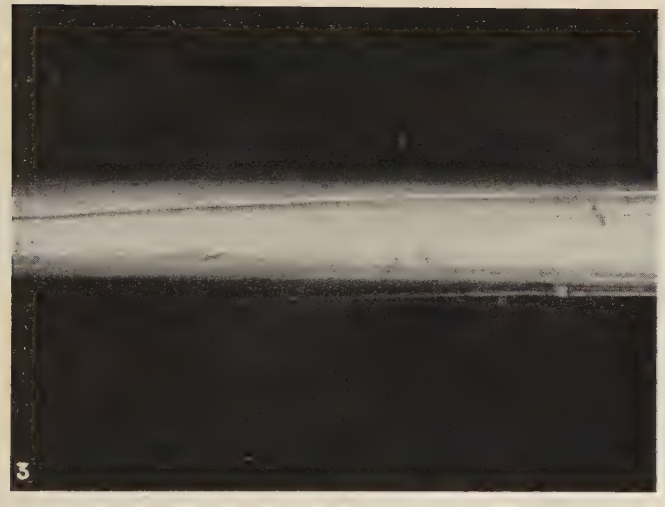
Les courbes (a')(b')(c')(d') (figure 22) de l'augmentation en fonction du temps des coefficients d'accomodation du néon vis-à-vis des alliages à 0,20, 30 et 40 % de Pd, relatifs à des filaments ayant été préalablement dégazés sous une pression au plus égale à 10^{-8} mm Hg, sont faiblement inclinées par rapport à l'axe des abscisses, ce qui indique qu'une très lente contamination des surfaces de ces filaments a lieu après un flashage. Au contraire, la courbe (a) relative au filament d'or dégazé sous $5 . 10^{-8}$ mm Hg traduit une pollution rapide de la surface de ce métal.

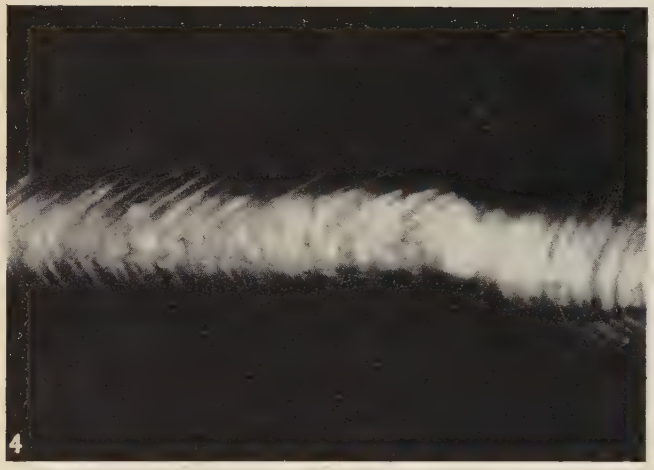
Il est donc logique de conclure que les valeurs 0,298, 0,298, 0,325 0,226 du tableau VII, des alliages à 0,20, 30 et 40 % d'atomes de palladium, sont relatives aux surfaces propres, mais rugueuses, des filaments riches en or. Il est probable que les coefficients d'accomodation du néon vis-à-vis des surfaces propres et lisses des alliages riches en or n'ont pas été obtenus. Cette conclusion s'applique en particulier au filament d'or pour lequel la valeur exacte de a, relative au métal propre et parfaitement lisse, est certainement inférieure à 0,266.

Dans le tableau VIII sont données les valeurs des coefficients d'accomodation du néon vis-à-vis de filaments de tungstène (résultats de Roberts (44)) et d'or. Les valeurs a_i désignent les coefficients d'accomodation du néon déterminés immédiatement après un flashage, par extrapolation au temps zéro. Dans la seconde colonne sont données les valeurs finales des coefficients d'accomodation, mesurés plusieurs heures après le









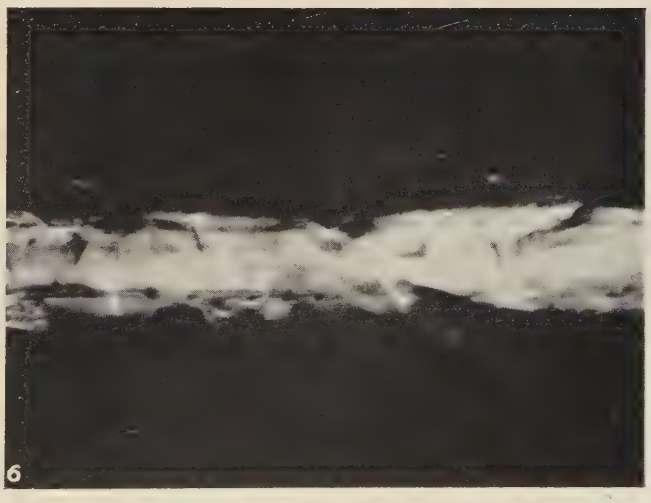


FIGURE 23. — Clichés de filaments

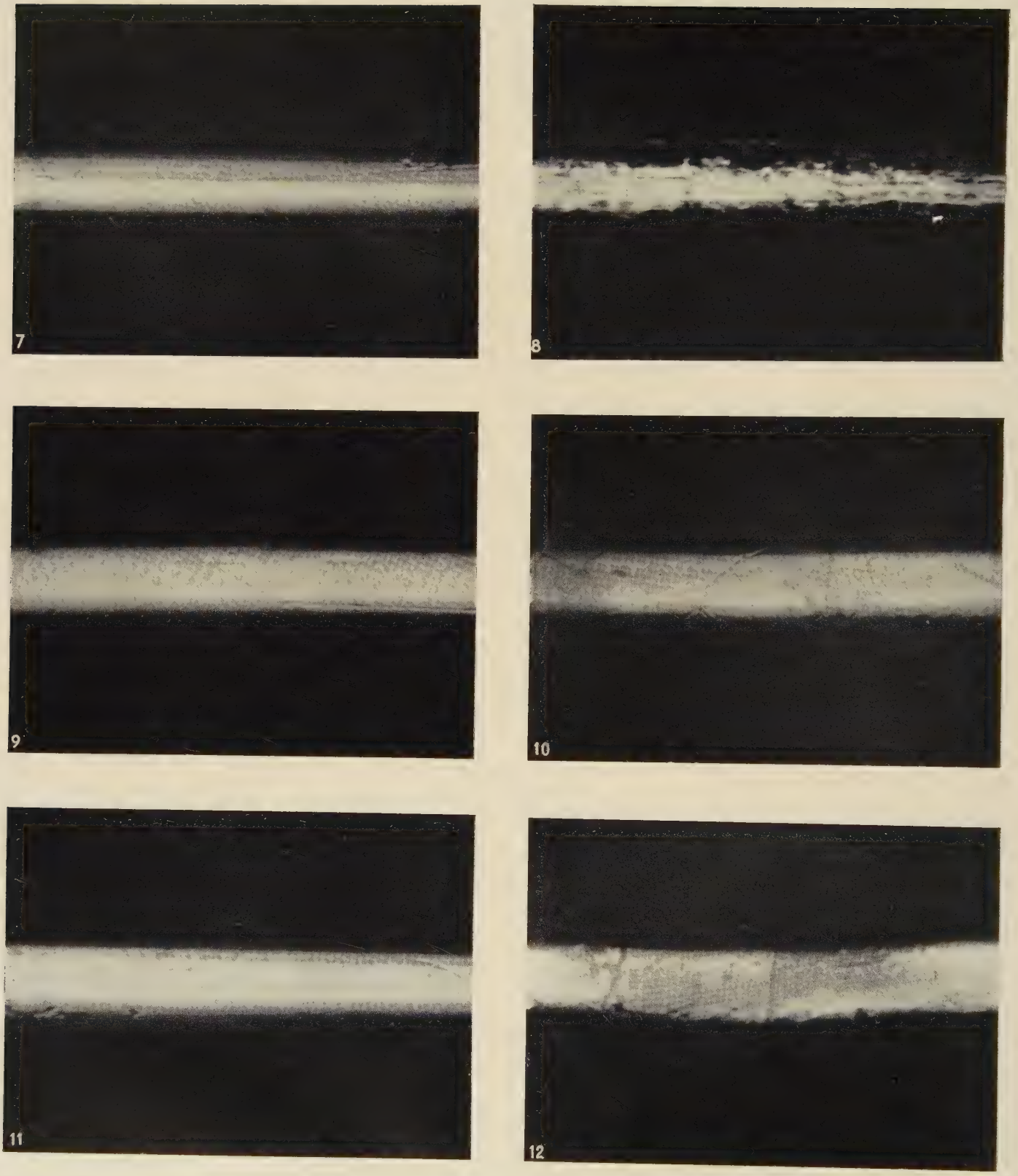


FIGURE 23. — Clichés de filaments

dernier flashage en présence de néon (12 heures environ pour les résultats de Roberts, 2 heures en moyenne pour le filament d'or).

Tableau VIII

Filament	a_i	a_f	$a_f - a_i$	Observations
Tungstène (Roberts)	0,07	0,19	0,12	Surface supposée lisse.
	0,12	0,40	0,28	Filament chauffé plusieurs heures à T élevée.
	0,18	0,55	0,37	Période de flashage considérable.
Or (le présent travail)	0,266	0,39	0,124	Surface dégazée sous $5 \cdot 10^{-8}$ mmHg (cf courbe (a), figure 22)
	0,298	0,32	0,022	Surface dégazée sous 10^{-8} mm Hg (cf courbe (a'), figure 22)

Roberts suppose que les valeurs de a_i, 0,07, 0,12 et 0,18, concernent toutes trois une surface propre de tungstène. L'accroissement de la rugosité du filament, dû aux chauffages prolongés à haute température, se traduit par les augmentations simultanées de a_i, a_f et de la différence $(a_f - a_i)$.

Dans le cas du filament d'or, la rugosité s'accroît lorsque a_i passe de 0,266 à 0,298, puisque les flashages sous 10^{-8} mm Hg ont suivi ceux réalisés sous $5 \cdot 10^{-8}$ mm Hg. Par contre a_f diminue et par conséquent $(a_f - a_i)$ décroît également. Une autre caractéristique de la surface, que traduit la différence $a_f - a_i$, a donc varié en même temps que la rugosité. Le raisonnement développé ci-dessus incite à penser que c'est l'état de décontamination du filament qui est responsable de la diminution de $(a_f - a_i)$

Roberts (44) a montré, au moyen des variations calculées du coefficient d'accomodation du néon en fonction de la rugosité de la surface (tableau I), que sur un filament de tungstène pour lequel a est de

0,19 lorsque sa surface est supposée lisse, la valeur 0,40 mesurée pour le même filament mais ayant subi de nombreux flashages, correspond sensiblement pour la moitié à des chocs doubles des atomes de néon à la surface du tungstène et pour la seconde moitié à des chocs triples (cf 3e série de valeurs du tableau I).

Si l'on suppose arbitrairement que la valeur 0,298 mesurée dans le cas du filament d'or est relative à une surface ayant une rugosité comparable à celle du filament de tungstène utilisé par Roberts, la 2e série de valeurs du tableau I indique que si ce filament était parfaitement lisse, a serait égal à 0,135. Si seulement la moitié des chocs entre les atomes de néon et la surface du filament d'or était double et l'autre moitié simple, la valeur du coefficient d'accomodation relative à la surface lisse serait de 0,22 (cf. 4e série de valeurs du tableau I). Il est évidemment très difficile de chiffrer les proportions de chocs simples, doubles et triples des atomes de néon à la surface du filament d'or devenu rugueux (cliché n° 4, figure 23 ; a = 0,298). Cependant sa rugosité s'étant accrue de façon appréciable par rapport à celle du filament vierge (cf cliché n° 3), la valeur du coefficient d'accomodation du néon vis-à-vis d'un filament propre et lisse doit être inférieure à 0,298 et même à 0,266, cette dernière valeur concernant une surface partiellement contaminée.

Ce résultat s'applique surtout aux filaments d'or et d'alliages riches en or pour lesquels les flashages successifs semblent donner une structure tourmentée aux surfaces de ces fils. Mais il est certain que les valeurs exactes des coefficients d'accomodation du néon vis-à-vis des alliages riches en palladium sont aussi inférieures aux valeurs minimales 0,335,0,288,0,274 et 0,238 que nous avons obtenues (cf tableau VII). Toutefois cet écart doit être plus faible, car comme il l'a été montré, la rugosité de ces filaments augmente moins avec le nombre de flashages.

En conclusion, il semble que pour les alliages riches en or, un procédé de nettoyage de leurs surfaces évitant de les chauffer à température élevée sous vide serait préférable à la technique du flashage,

d'autant plus que dans le cas des alliages à 0,20 et 30 % de Pd, il n'a pas été possible de réaliser des pressions inférieures à 10^{-8} mm Hg dans l'enceinte à vide très élevé, en dépit du fonctionnement normal des différentes pompes du dispositif expérimental. Nous pensons que ce résultat est peut être la conséquence des bas points de fusion de ces alliages, qui interdisent de les chauffer sous vide à une température supérieure à 800°C environ et leur donnent à cette température une tension de vapeur non négligeable (de l'ordre de 10^{-8} mm Hg pour l'or chauffé à 900°C). Une pression de vapeur de l'or ainsi sublimé existe dans l'ampoule réactionnelle pendant les opérations de flashage des filaments d'alliages riches en or et, en contaminant les parois et le collecteur d'ions de la jauge à ionisation, interdit ensuite d'obtenir des pressions de l'ordre de 10^{-9} mm Hg, comme cela est possible avec les filaments d'alliages riches en palladium.

b) - Valeurs minimales obtenues pour les coefficients d'accomodation du néon vis-à-vis des alliages Pd-Au :

Les valeurs minimales du tableau VII, obtenues pour les coefficients d'accomodation du néon non corrigés des pertes par rayonnement et terminales pour les raisons précisées antérieurement, sous la pression de 0,1 mm Hg vis-à-vis des huit filaments d'alliages palladium-or étudiés, conduisent à un graphique (figure 24) qui présente un minimum accentué pour l'alliage ayant 40 % d'atomes de palladium.

Il est évident que ces chiffres n'ont pas le caractère de valeurs absolues, car ceci reviendrait à négliger les nombreuses difficultés rencontrées dans la technique de la détermination des coefficients d'accomodation sur des surfaces parfaitement propres et lisses. Cependant, chacune des valeurs du coefficient d'accomodation données dans le tableau VII a été précédée ou suivie de la détermination expérimentale d'au moins trois autres valeurs de a qui diffèrent des valeurs rapportées au plus par le troisième chiffre significatif. Il est de ce fait probable que nos résultats qui sont reproductibles, ont entre eux un caractère comparatif

certain qui ne permet pas d'attribuer à une erreur expérimentale la faible valeur observée dans le cas du coefficient d'accomodation du néon vis-à-vis de l'alliage à 40 % de Pd.

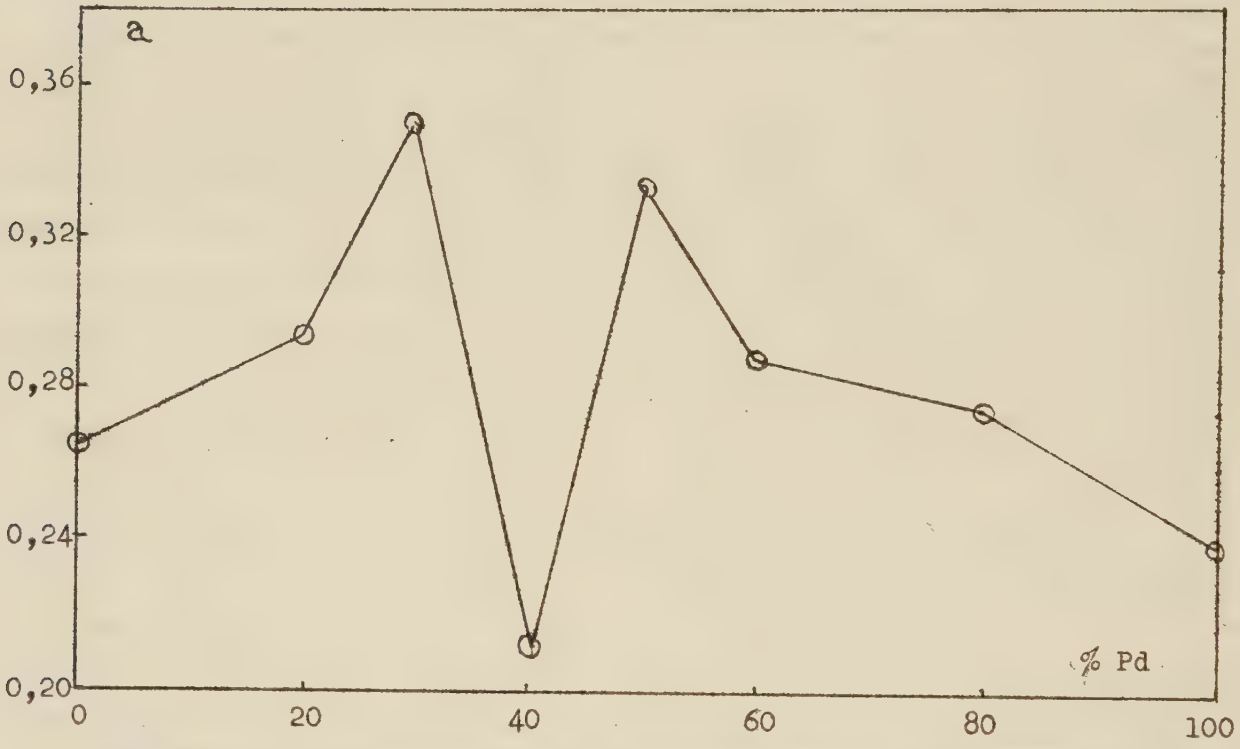


Figure 24 : Valeurs minimales des coefficients d'accomodation du néon vis-à-vis des alliages palladium - or

Il a été indiqué précédemment que du point de vue de la structure électronique, cet alliage correspond sensiblement au remplissage complet des trous des bandes d du palladium par les électrons de l'or. Mais aucune théorie n'a encore pu relier la structure électronique d'un métal, et en particulier sa fonction travail, au coefficient d'accomodation.

Si les fonctions travail électronique Φ_e du palladium et de l'or ont été l'objet de nombreuses déterminations au moyen des méthodes thermoionique, photoélectrique et du potentiel de contact, celles des alliages Pd-Au ne sont, semble-t-il, pas encore connues. Mais il est per-

mis de penser que les grandeurs Φ_e de ces alliages varient de façon importante lorsque l'on passe du palladium à l'or, du fait de la modification de la distribution électronique dans ces composés binaires.

3°) Etude de l'adsorption chimique de l'hydrogène sur les alliages palladium–or.

La chimisorption de l'hydrogène sur les alliages Pd–Au de différentes compositions est étudiée au moyen de la variation des coefficients d'accomodation du néon en fonction du temps, variation consécutive à l'admission d'une faible quantité d'hydrogène dans le néon sous la pression de 0,1 mm Hg.

Un examen de la structure électronique généralement admise de ces deux éléments montre qu'il y a environ 0,6 trous positifs dans la bande 4 d du cristal de palladium (6), qui pourront être comblés par les électrons de la bande 6 s de l'or :

	Couche	K	L		M			N				O				P	
	sous–couche	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p
Pd (Z = 46)	Nbre d'e^-	2	2	6	2	6	10	2	6	(9,4)		0,6					
Au (Z = 79)		2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		(1)	

La composition Pd 40 % – Au 60 % correspond sensiblement au remplissage complet des trous des bandes d du palladium par les électrons de l'or. C'est par conséquent pour l'alliage ayant cette composition qu'un changement du processus de l'adsorption chimique de l'hydrogène est possible. De ce fait, les alliages étudiés vont de 20 en 20 %, sauf pour le voisinage de la composition à 40 % de palladium où, en plus, les alliages à 30 et à 50 % d'atomes de ce métal ont été examinés.

Le processus expérimental est analogue à celui décrit dans ce chapitre dans le cas d'un filament de tungstène. Pour chaque alliage, il est procédé à la détermination du coefficient d'accomodation a du néon, immédiatement avant l'introduction de l'hydrogène sous la pression de $8 \cdot 10^{-3}$

mm Hg (cf point A de la figure 20). Quelques minutes après l'admission de l'admission de l'hydrogène, la valeur stable de la résistance du filament fournit au moyen de l'expression (3") le nouveau coefficient d'accomodation $a_{(Ne,H_2)}$ du mélange gazeux (cf point C de la figure 20).

Les coefficients d'accomodation a et $a_{(Ne, H_2)}$ ainsi calculés sont consignés dans le tableau IX.

Tableau IX

Alliage (% Pd)	0	20	30	40	50	60	80	100
a	0,298	0,305	0,359	0,245	0,340	0,296	0,285	0,244
$a_{(Ne,H_2)}$	0,300	0,304	0,362	0,242	0,355	0,312	0,306	0,267
$\Delta a=(a_{(Ne,H_2)}-a)$	0,002	-0,001	0,003	-0,003	0,015	0,016	0,021	0,023

Les valeurs numériques a de ce tableau sont des valeurs instantanées. Elles sont supérieures ou égales aux coefficients d'accomodation du néon extrapolés au temps zéro pour des filaments ayant subi le flashage sous le vide le plus poussé (valeurs du bas des colonnes du tableau VII). L'égalité observée dans le cas du filament d'or pur (0,298) est en accord avec la pente très faible de la droite (a') de la figure 22 et avec la valeur 0,02(2) de la différence (a_f-a_i) du tableau VIII.

Il est vraisemblable que les faibles différences existant entre les coefficients a et $a_{(Ne,H_2)}$ pour les alliages à 0,20,30 et 40 % d'atomes de palladium sont de l'ordre de grandeur des erreurs commises dans deux déterminations successives des coefficients d'accomodation de deux gaz de compositions différentes (Ne et Ne + H_2). Ainsi pour le même filament d'alliage à 40 % de palladium, une autre série de mesures donne pour a et

$a_{(Ne,H_2)}$ les valeurs 0,212 et 0,214 respectivement. Néanmoins, la concordance observée pour les alliages riches en or apporte la preuve de la précision de nos mesures des faibles résistances et de l'exactitude de la formule (3") pour le calcul des coefficients d'accomodation de mélanges gazeux de néon sous 0,1 mm Hg et d'hydrogène sous 0,008 mm Hg.

Par contre, dans le cas des alliages ayant 50 % et plus d'atomes de palladium, l'introduction d'une faible quantité d'hydrogène entraîne chaque fois une augmentation appréciable du coefficient d'accomodation du néon. Cette variation ne peut être attribuée qu'à l'adsorption chimique de l'hydrogène sur les alliages dont les trous positifs des atomes de palladium ne sont pas complètement remplis. Ce sont probablement les électrons en provenance des individualités s'adsorbant, qui sont transférés dans les vacances des bandes d électroniques du palladium. Un tel remplissage est complet dans les alliages ayant plus de 40 % d'atomes d'or.

4°) Essai d'interprétation des résultats.

L'étude de l'adsorption d'hydrogène sur des surfaces métalliques diverses (sous forme de filaments, rubans, films minces, cristaux et poudres) a été l'objet d'un très grand nombre de travaux. Cette situation est notamment due à la simplicité de la molécule H_2, à la possibilité d'obtenir ce gaz très pur et aussi à la facilité, en général, de nettoyer par flashage une surface qui a adsorbé de l'hydrogène.

L'adsorption de l'hydrogène sur les métaux est de nature chimique, c'est-à-dire que les liaisons moléculaires dans H_2 sont rompues lors de l'adsorption et remplacées par des liaisons chimiques avec la surface de l'adsorbant. Les trois principaux types de liaison chimique, ionique, covalente et de coordination peuvent exister dans la chimisorption. Pour un adsorbat donné, la possibilité de formation d'une liaison ionique dépend de la facilité de passage des électrons au travers de la surface du solide, c'est-à-dire de la fonction travail électronique Φ_e. Une liaison covalente peut se former si des électrons non appariés existent dans le métal et la coordination du type adsorbat → adsorbant exige que l'adsorbant possède des

vacances dans les couches électroniques, de façon à recevoir la paire d'électrons en provenance du réactif.

Adsorption de l'hydrogène sur le tungstène et sur les alliages Pd-Au -

Lorsqu'une molécule s'adsorbe sur une surface métallique, elle peut devenir polarisée. L'intensité et la direction de cette polarisation dépendent de la valeur du champ électrique au voisinage de la surface, de la polarisabilité de la molécule et de son affinité électronique (14). La fonction travail ϕ_e de la surface métallique est une mesure de ce champ électrique et l'adsorption de molécules polarisables se traduit par une variation $\Delta\phi_e$ de la fonction travail.

Une valeur $\Delta\phi_e$ positive correspond, selon Trapnell (70), à la création de dipoles superficiels ayant leurs extrémités négatives dirigées vers l'extérieur de la surface. Inversement, les extrémités négatives de ces dipoles sont dirigées vers l'intérieur de la surface, lorsque $\Delta\phi_e$ est négative. Mais le problème est rendu plus compliqué par le fait que les divers plans cristallographiques d'un même métal ont généralement des fonctions travail différentes.

Dans le cas de l'adsorption d'hydrogène moléculaire sur une surface métallique, deux cas limites peuvent se produire, selon que la fonction travail du métal est élevée ou faible.

L'adsorption d'hydrogène à température ordinaire sur du platine $\left[\phi_e = 5{,}36 \text{ eV} \quad (71)\right]$ se traduit par la dissociation des molécules H_2 en atomes, sur les plans cristallins du métal ayant la fonction travail la plus élevée. Il en résulte une diminution $\Delta\phi_e$ due à la polarisation des atomes d'hydrogène formés (16).

Par contre, l'adsorption d'hydrogène sur le potassium, dont la fonction travail égale à 2,24 eV (72) est relativement faible, ne s'accompagne pas d'une interaction entre les molécules H_2 et la surface, ni d'une décomposition des molécules H_2 en atomes (73). Klauer (74) a effectivement observé que l'admission d'hydrogène ne modifie pas la

sensibilité photoélectrique spectrale d'une surface de potassium.

Des cas intermédiaires existent pour les métaux ayant des fonctions travail comprises entre celles des métaux alcalins et celle du platine.

Ainsi la fonction travail du tungstène pur est de l'ordre de 4,54eV (75). Cette valeur numérique relativement faible doit subir une augmentation, selon Suhrmann (14), lors de l'adsorption d'hydrogène, due à la présence d'atomes d'hydrogène polarisés.

Bosworth et Rideal (24), puis Mignolet (29) (30), ont effectivement observé que le potentiel de contact d'une surface de tungstène recouverte d'hydrogène est inférieur à celui de la surface propre (ce qui correspond à un accroissement de la fonction travail). Les résultats semblent indiquer l'existence d'une couche d'individualités polarisées à la surface du métal.

Cependant, la chaleur d'adsorption expérimentale de l'hydrogène sur le tungstène (12) (45 kcal/mole) est en bon accord avec la valeur calculée (50kcal/mole) en supposant qu'il y a une couche de molécules covalentes W H à la surface du tungstène. Le mécanisme de la réaction serait alors conforme à :

$$2\,W + H_2 \longleftrightarrow {}_2W\,H \qquad (21)$$

La différence entre les chaleurs d'adsorption expérimentale et théorique permet de calculer la fraction de caractère ionique de la liaison de surface définie par Pauling (76). Elle est de l'ordre de 6 % seulement. Si le calcul des chaleurs d'adsorption est suffisamment précis, la liaison de covalence dans les composés W H est presque du type covalence pure. A partir de considérations sur l'encombrement d'une particule d'hydrogène adsorbée sous forme d'un ion positif H^+ ou d'un atome H, Becker (38) a pu conclure récemment à la présence d'atomes, et non pas d'ions, d'hydrogène adsorbés à la surface d'un monocristal de tungstène. Chaque atome H se comporte comme s'il participe à des liaisons covalentes avec plusieurs ato-

mes de tungstène voisins. A partir de l'augmentation de la fonction travail du tungstène observée, consécutive à l'adsorption d'hydrogène et déterminée au moyen d'un microscope à émission de champ, Becker déduit que le centre des atomes H est situé dans un plan légèrement en dessous du plan passant par les atomes de tungstène superficiels. Ce processus de chimisorption avec formation de liaisons covalentes est généralement admis pour le système hydrogène-tungstène.

Les fonctions travail électronique de l'or et du palladium, égales à 4,82 et 4,97 eV respectivement (77,78), sont plus élevées que celles du tungstène, mais inférieures à celle du platine. Il serait donc permis de penser, au seul examen des fonctions ϕ_e de Au et Pd, et par analogie avec le système hydrogène-tungstène, que l'hydrogène s'adsorbe sur ces métaux sous forme d'atomes, mais que la liaison chimique formée a un caractère ionique plus prononcé que dans le cas du tungstène.

Or aucune adsorption d'hydrogène moléculaire sur l'or n'est, semble-t'il, mentionnée dans la littérature. En effet, une liaison covalente ne peut se former que si l'adsorbant possède des électrons d non appariés, ce qui n'est pas réalisé pour l'or, mais l'est par contre pour le platine et le tungstène. L'or peut cependant chimisorber l'oxyde de carbone, l'éthylène et l'acétylène, mais ces exceptions apparentes sont dues, selon Trapnell (70), au fait que l'énergie de promotion des électrons de d en s est faible pour l'or (3,25 eV (79)), ce qui permet la création de vacances dans la bande d et la covalence ultérieure avec la molécule chimisorbée.

D'une façon générale, les réactifs comme l'hydrogène, l'azote, l'oxyde de carbone, l'éthylène,et l'acétylène s'adsorbent chimiquement sur les métaux de transition (70). Cette constatation et le fait que ces métaux sont les meilleurs catalyseurs d'un grand nombre de réactions simples en phase gazeuse peuvent s'expliquer en supposant, comme l'ont fait Dowden (4) et Eley et ses collaborateurs (5), que la chimisorption est une liaison de covalence entre le réactif et des électrons d du métal.

Avant toute discussion de nos résultats à la lumière de ces considérations, il nous semble indispensable de donner une esquisse des deux grandes théories électroniques des métaux.

Dans la plus ancienne théorie de l'état métallique ou théorie de l'orbitale moléculaire, due à Mott et Jones (80), il est fait deux suppositions. La première est que les forces de cohésion dans un cristal métallique sont dues à la seule interaction des électrons s. La seconde est que les électrons sont communs à tout le cristal. Les fonctions d'onde des électrons s'étendent au cristal métallique tout entier, et non au voisinage des atomes individuels. La caractéristique des métaux de transition est de posséder, selon cette théorie, des bandes d incomplètes.

D'après la théorie des métaux de Pauling (81), la fonction d'onde de l'électron est localisée sur un atome ou sur une paire d'atomes. La cohésion du métal est due à la résonance entre les orbitales hybrides des états énergétiques s, p et d. Les orbitales atomiques d vacantes correspondent aux bandes d incomplètes de la théorie précédente.

Discussion des résultats :

- Adsorption de l'hydrogène sur le tungstène -

La différence Δa que nous avons trouvée entre les coefficients d'accomodation du néon vis-à-vis d'une surface de tungstène ($a = 0,056$) et du même filament recouvert d'hydrogène ($a_{(Ne,\ H_2)} = 0,16$) est due à l'adsorption chimique de H_2 sur ce métal.

Il se produit vraisemblablement d'abord une dissociation des molécules H_2 en atomes H. Les électrons des atomes ainsi formés remplissent la bande 5 d (ou l'orbitale 5 d) très incomplète des cristaux de tungstène, en donnant naissance aux composés covalents W H, suivant l'équation (21).

La chimisorption de H_2 observée dans nos expériences est très rapide, en accord avec le résultat obtenu par Gomer et ses collaborateurs (82), selon lesquels environ 75 % d'une couche d'hydrogène chimisorbé peut

se former en-dessous de 20°K sur le tungstène, avec une énergie d'activation nulle.

- Adsorption de l'hydrogène sur les alliages Pd-Au -

Les constantes réticulaires de ces alliages n'étant que très peu modifiées du palladium à l'or, la variation d'activité vis-à-vis de la chimisorption de l'hydrogène, constatée lorsque l'on passe d'un alliage riche en Pd à un alliage riche en Au (cf tableau IX), doit être due au seul facteur électronique.

Le palladium ayant environ 0,60 trou dans la bande d (6), à la composition de 40 % de Pd et 60 % d'Au cette bande est remplie et sa structure ne varie plus pour des concentrations en or plus élevées (ces pourcentages sont de 45 et 55 % selon Trapnell (70)).

Si la chimisorption de l'hydrogène correspond à la formation d'une liaison de covalence par le transfert d'un électron d'un atome d'hydrogène dans la bande d incomplète du palladium, cette adsorption doit s'arrêter pour des alliages ayant environ 55 à 60 % d'or.

Nous avons représenté sur la figure 25, courbe (a), la différence Δa entre les coefficients d'accomodation du néon après et avant l'adsorption d'hydrogène (valeurs du tableau IX), en fonction de la composition des alliages Pd-Au. Il apparaît nettement, à la précision des mesures près, que la chimisorption de H_2 commence à partir des alliages ayant environ 45 % d'atomes de palladium. Si la courbe (b) de la susceptibilité magnétique des alliages, qui est représentative du nombre d'électrons non appariés, et la courbe (c) de l'énergie d'activation de la réaction de conversion ortho-para hydrogène (résultats obtenus par Couper et Eley (6)) sont également tracées, le graphique obtenu montre clairement la relation qui existe entre la structure de la bande d des alliages Pd-Au et leur activité vis-à-vis d'une réaction de chimisorption et d'une réaction catalytique simple.

Il est important de remarquer que la recherche d'un rapport

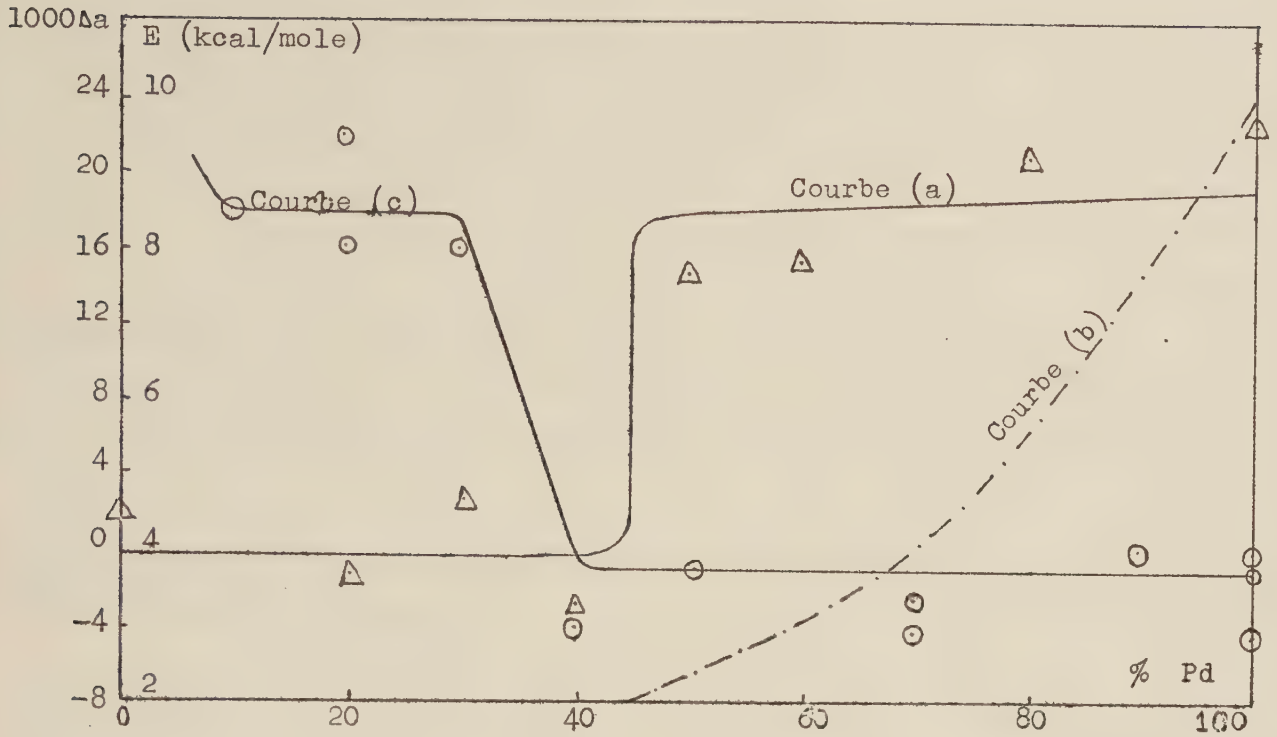


Figure 25 : Activité des alliages Pd–Au de différentes compositions.

entre la structure électronique d'un solide et son activité catalytique doit être effectuée en étudiant des phénomènes relativement simples, la chimisorption d'un gaz par exemple, plutôt qu'en s'adressant à une réaction catalytique globale, forcément plus complexe. En effet, l'étude de l'énergie d'activation ou de la vitesse d'une réaction catalytique risque de ne pouvoir fournir le mécanisme de celle-ci, car une variation constatée de l'une de ces grandeurs peut être due à une modification du facteur préexponentiel ou facteur de fréquence de l'équation d'Arrhénius.

Selon que le critère de l'activité catalytique choisi est l'énergie d'activation ou la vitesse de réaction, des résultats apparemment contradictoires sont parfois obtenus. Dans l'étude de la réaction $2CO+O_2 \rightarrow 2CO_2$, Daglish et Eley (10) obtiennent à la fois la plus faible énergie d'activation et la vitesse la plus lente sur les alliages riches en or.

Ces auteurs ont alors suggéré que pour les alliages riches en or, le facteur de fréquence doit être très faible, ce qui peut être dû au fait que l'adsorption de l'oxygène n'a lieu que sur un petit nombre de sites très actifs chimiquement. Couper et ses collaborateurs (83) sont parvenus à la même conclusion dans le cas de la conversion du parahydrogène sur des films d'or.

Dans ce travail, une étude cinétique de la chimisorption de H_2 n'a pas été possible, mais le phénomène observé est très rapide, comme le sont les réactions non activées d'adsorption chimique de l'hydrogène sur les métaux de transition.

S'il est admis que l'hydrogène se chimisorbe sur les alliages ayant plus de 45% d'atomes de Pd suivant le processus de Bonhoeffer-Farkas:

$$2\,M + H_2 \longrightarrow 2\,MH$$

et qu'il y a formation de liaisons de covalence ayant un caractère ionique dans les composés MH, la seule conclusion certaine de nos travaux est que la structure de la bande d (théorie de Mott et Jones) ou des orbitales atomiques d (théorie de Pauling) contrôle l'activité des alliages Pd-Au en ce qui concerne la chimisorption de l'hydrogène à leur surface.

CONCLUSIONS GENERALES

En catalyse hétérogène, l'adsorption chimique de l'adsorbat gazeux à la surface du catalyseur solide constitue l'acte initial du phénomène catalytique. L'étude de la liaison chimique formée entre l'adsorbat et l'adsorbant prend de ce fait une importance considérable.

Lorsque le catalyseur est un filament métallique, l'examen de la chimisorption du réactif à sa surface doit être réalisé au moyen d'une méthode très sensible permettant de déceler la présence de faibles quantités de gaz adsorbés.

Parmi les méthodes indirectes d'étude de la chimisorption, une des plus sensibles est celle de la mesure du coefficient d'accomodation thermique d'un gaz monoatomique sur la surface d'un métal, de préférence sous forme d'un filament. Elle a permis d'examiner les relations qui existent entre la structure électronique des métaux et alliages et leur aptitude à chimisorber à température ambiante un gaz donneur d'électrons, tel que l'hydrogène.

Il nous a paru essentiel de préciser tout d'abord les conditions dans lesquelles la surface d'un filament métallique peut être débarrassée des gaz adsorbés. C'est ainsi que nous avons montré que dans un dispositif original permettant de dégazer le filament par chauffage sous une pression résiduelle de l'ordre de 10^{-10} mm Hg, la surface métallique est rendue libre de toute contamination. Les performances absolument nouvelles de l'appareillage utilisé sont également décrites.

La valeur numérique (0,052) du coefficient d'accomodation thermique du néon vis-à-vis du filament de tungstène préalablement soumis à ces conditions de nettoyage, ainsi que la vitesse d'augmentation de ce coefficient avec le temps depuis la valeur minimum précédente, permettent d'affirmer que la surface du filament métallique est absolument exempte de gaz

adsorbés. Au contraire, le chauffage à incandescence du filament sous des pressions plus élevées, dans le domaine de 10^{-9} à 10^{-5} mm Hg, conduit à l'obtention de valeurs du coefficient d'accomodation supérieures à 0,052, qui augmentent lorsque la pression résiduelle croît.

Ces résultats confirment ceux des chercheurs qui, comme Roberts (44) et Eggleton et ses collaborateurs (51), ont pu également réaliser des surfaces métalliques propres. Ils expliquent les nombreuses divergences obtenues dans les valeurs du coefficient d'accomodation par les divers expérimentateurs qui n'ont pas pris cette précaution.

La technique du dégazage du filament sous un vide très poussé, en supprimant la présence indispensable des différents pièges à charbon et à gaz liquéfié destinés à fixer les gaz désorbés par les parois insuffisamment dégazées des dispositifs de Roberts et d'Eggleton (44, 51), conduit à l'obtention d'une surface propre de filament dans un appareillage d'une grande simplicité en comparaison de ceux utilisés antérieurement. Cette amélioration importante devrait susciter un intérêt nouveau pour l'étude de la chimisorption par les métaux, au moyen de la méthode du coefficient d'accomodation qui est ainsi rendue bien plus commodément utilisable.

La brusque augmentation du coefficient d'accomodation du néon sur le tungstène, consécutive à l'introduction de faibles quantités d'hydrogène, traduit la chimisorption sensiblement instantanée de ce gaz diatomique à la surface du métal. Les récents travaux de Becker (38) conduisent à admettre l'adsorption de H_2 sous forme d'atomes H sur le tungstène à température ordinaire.

Les filaments d'alliages palladium-or, de composition variable de 10 en 10 pour cent, ont été ensuite soumis aux mêmes expériences. Ces différents alliages forment des solutions solides homogènes et comme les constantes réticulaires n'augmentent que très peu de façon continue lorsque l'on passe du palladium à l'or, la variation des propriétés d'un alliage à un autre doit être due non pas au facteur géométrique, mais bien au facteur électronique. Le palladium pur, metal de transition, possède

0,6 lacunes électroniques dans la bande 4 d qui sont graduellement remplies par les électrons 6 s de l'or, lorsque la concentration en ce métal croît dans l'alliage. Pour une proportion de 55 à 60 % d'atomes d'or, il n'existe plus de lacunes d'électrons, ou trous positifs, dans l'alliage.

Les coefficients d'accomodation du néon vis-à-vis des alliages Pd-Au ont été déterminés. Une valeur minimum pour l'alliage critique à 60 % d'atomes d'or a été obtenue, ce qui est susceptible de fournir un élément important aux théories reliant la structure électronique d'un métal au coefficient d'accomodation thermique d'un gaz monoatomique.

L'examen des clichés de microscopie optique des filaments d'alliages, a clairement montré l'accroissement de leur rugosité avec le nombre de chauffages à incandescence successifs. Cette variation dans les propriétés superficielles se traduit également par une augmentation du coefficient d'accomodation thermique du néon, comme du reste la théorie le laissait prévoir, sans qu'une preuve expérimentale ait toutefois été apportée. En effet, la probabilité pour un atome de gaz inerte de frapper plusieurs fois, avant de retourner dans la phase gazeuse, la surface d'un filament qui est devenue irrégulière, est accrue considérablement par rapport aux chocs sur une surface lisse. La mise en évidence expérimentale de l'accroissement de la rugosité du filament, parallèlement à l'augmentation du coefficient d'accomodation du néon, constitue la première confirmation de la théorie précédente.

L'augmentation de la rugosité avec le nombre de chauffages à incandescence est importante, notamment dans le cas de l'or pur et des alliages riches en or. Comme, d'autre part, l'augmentation en fonction du temps des coefficients d'accomodation du néon depuis les valeurs minimales est très lente lorsque les filaments ont été dégazés par chauffage sous un vide très poussé, il est conclu qhe nos valeurs se rapportent à des surfaces rugueuses, mais propres, des filaments d'alliages.

A notre connaissance, aucune détermination du coefficient d'accomodation du néon vis-à-vis des alliages Pd-Au n'a été faite antérieurement, ce qui interdit toute comparaison de nos résultats avec ceux

d'autres auteurs. Les points de fusion de ces alliages, peu élevés par rapport à celui du tungstène, qui interdisent de les dégazer correctement par chauffage à incandescence si la pression est supérieure à 10^{-7} mm Hg, sont sans doute responsables de l'absence de travaux dans ce domaine. La technique du flashage sous vide très poussé développée dans ce travail, a par contre permis d'entreprendre les déterminations du coefficient d'accomodation du néon sur des surfaces décontaminées.

La chimisorption de l'hydrogène, qui entraîne une rapide augmentation du coefficient d'accomodation du néon, ne se manifeste que sur les alliages dont la teneur en or n'excède pas 55 %. Ce comportement s'explique s'il est admis que la chimisorption d'hydrogène exige la présence de lacunes électroniques dans la bande d du métal. L'existence d'un rapport entre la chimisorption de H_2 par un catalyseur métallique et son facteur électronique est ainsi montrée clairement.

Comme la chimisorption de H_2 se produit pour les alliages Pd-Au à moins de 55 % d'or, une activité catalytique hydrogénante notable devrait également être observée pour ces catalyseurs. Cependant, une relation quantitative entre l'efficacité catalytique et le degré de remplissage des lacunes d'électrons dans la bande d de ces alliages doit tenir compte, en plus, du facteur énergétique et du facteur de fréquence dont les variations avec la structure électronique sont inconnues. Les sites les plus actifs en chimisorption d'hydrogène, sur lesquels la chaleur d'adsorption de ce gaz est la plus élevée, risquent de ne pas être efficaces ensuite en catalyse, du fait d'un empoisonnement permanent par l'hydrogène.

Il résulte de toutes ces considérations que le facteur électronique intervient dans l'aptitude que les métaux peuvent présenter dans certaines réactions catalytiques. Aussi il importe de rectifier une assertion récente de Wolkenstein (84), d'après laquelle le père de la théorie électronique de la catalyse est un certain L.V. Pisarzhevsky dont le travail remonte à 1916. Cette prise de position des scientifiques russes qui attribuent systématiquement la paternité des grandes découvertes à

leurs compatriotes, doit être, au moins dans ce cas, infirmée, car Pierre Achalme est à notre connaissance le premier qui, dès 1912 (85) a envisagé le rôle des électrons du catalyseur dans l'explication de l'activité catalytique de celui-ci.

Références bibliographiques

(1) Sherman, Eyring, J. Am. Chem. Soc. 54, 2661 (1932)
Sherman, Sun, Eyring, J. Chem. Phys. 3, 49 (1934)

(2) A.A.Balandin, Z. Physik. Chem. A, 126,267 (1927)
B, 2, 289 (1929)
B, 3, 167 (1929)

(3) Long, Frazer, Ott, J. Am. Chem. Soc. 56, 1101 (1934).

(4) D.A.Dowden, Research, 1, 239 (1948)

(5) M.H.Dilke, E.D.Maxted, D.D.Eley, Nature, 161, 804 (1948)

(6) A.Couper, D.D.Eley, Disc. Farad. Soc. 8, 172 (1950)

(7) G.M.Schwab, Trans. Farad. Soc. 42, 689 (1946)

(8) D.A.Dowden, P.W.Reynolds, Disc. Farad. Soc. 8, 184 (1950)

(9) D.D.Eley, Miss P.Luetic, Trans. Farad. Soc. 53, 1483 (1957)

(10) A.G.Daglish, D.D.Eley, Communication au 2° Congrès international de Catalyse, Paris (Juin 1960)

(11) E.Cox, K.R.Lawless, A.T.Gwathmey, Communication au 2° Congrès international de Catalyse, Paris (Juin 1960)

(12) O.Beeck, Disc. Farad. Soc. 8, 118 (1950)

(13) H.Huber, M.Warnecke, Advances in Vacuum Science and Technology, Pergamon Press, 1, 457 (1960)

(14) R.Suhrmann, Adv. in Catalysis, 7, 303 (1955)

(15) Johnson, Vick, Proc. Roy. Soc. A 151, 296 (1935)

(16) R.Suhrmann, W.Sachtler, Z. Elektrochem. 56, 351 (1952)
Z. Naturf. 9a, 14 (1954)

(17) C.Guillaud, Thèse Lyon 1959

(18) E.W.Müller, Z.Phys. 37, 838 (1936)

(19) E.W.Müller, Ergeb. Exakt. Naturwiss. 27, 290 (1953)
Z. Phys. 131, 136 (1951)
J. Appl. Phys. 27, 474 (1954); 28, 1 (1957)
Z. Elektrochem. 59, 372 (1955); 61, 43 (1957)

(20) R.Gomer, J.K.Ulm, J. Am. Chem. Soc. 75, 4114 (1953)
R.Gomer, Adv. in Catalysis, 7, 93 (1955)

(21) J.A. Becker, C.D.Hartman, J. Phys. Chem. 57, 157 (1953)
J.A. Becker, R.G.Brandes, J. Chem. Phys. 23, 1323 (1955)
J.A. Becker, Adv. In Catalysis, 7, 136 (1955)

(22) E.G.Brock, Adv. in Catalysis, 9, 452 (1957)

(23) I.Langmuir, K.H.Kingdom, Phys. Rev. 34, 129 (1929)

(24) R.C.L.Bosworth, E.K.Rideal, Proc. Roy. Soc. A 162, 1 (1937)

(25) R.C.L.Bosworth, Proc. Camb. Phil. Soc. 33, 394 (1937)

(26) W.A.Zisman, Rev. Sci. Instr. 2, 367 (1937)

(27) J.G.Potter, Phys. Rev. 58, 623 (1940)

(28) A.A.Frost, V.R.Hurka, J. Am. Chem. Soc. 62, 3335 (1940)

(29) J.C.P.Mignolet, Disc. Farad. Soc. 8, 105, 326 (1950)
J. Chem. Phys. 20, 341 (1952)

(30) J.C.P.Mignolet, Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas 74, 684 (1955)

(31) J.C.P.Mignolet, Bull. Soc. Chim. Belg. 64, 122 (1955)

(32) R.Suhrmann, K.Schulz, Z. Physik. Chem. NF 1, 69 (1954)
J. Colloid. Science, Suppl. 1, 50 (1954)

(33) R.Suhrmann, Z. Elektrochem. 60, 804 (1956)
Chemisorption London, 106 (1957)

(34) W.Sachtler, G.Dorgelo, J. Chim. Phys. 54, 27 (1957)

(35) R.T.Bayard, D.Alpert, Rev. Sci. Instr. 21, 571 (1950)

(36) M.J.Faron, S.J.Teichner, Chimie Moderne, 15, 11 (1958)
16, 25 (1958)

(37) J.T.Law, J. Chem. Phys. 28, n°3, 511 (1958)

(38) J.A.Becker, Communication au 2° Congrès international de Catalyse, Paris (Juin 1960)

(39) W.Knudsen, Ann. Physik, 34, 593 (1911) ; 46, 641 (1915)

(40) K.Schäfer, Z. Elektrochem. 57, 752 (1953)

(41) M.Devienne, Mémorial des Sciences Physiques, fascicule 56, Paris 1953

(42) Ornstein, Van Wyck, Z. Phys. 78, 734 (1932)

(43) W.Knudsen, Ann. Physik, 32, 809 (1910)

(44) J.K.Roberts, Proc. Roy. Soc. A 129, 146 (1930)
A 135, 192 (1932)

(45) J.K.Roberts, Some problems in adsorption, Cambridge University Press, 1939

(46) H.J.Bottazzi, Brevet C.N.R.S. Novembre 1959

(47) M.J.Faron, Thèse de 3^{e} Cycle, Lyon 1960

(48) M.J.Faron, H.J.Bottazzi, S.J.Teichner, J. Chim. Phys. 57, 600 (1960)

(49) A.E.Eggleton, F.C.Tompkins,Trans. Farad. Soc. 48, 738 (1952)

(50) J.G.H.Bremner, Proc. Roy. Soc. A 201, 305 (1949)

(51) A.E.Eggleton, F.C.Tompkins, Wandford, Proc. Roy. Soc. A 213, 266 (1952)

(52) W.Mannchen, J.Pilot, Z. Elektrochem. 64, 399 (1960)

(53) I.Amdur, M.C.Jones, H.Pearlman, J.Chem. Phys. 12, 159 (1944)

(54) L.B.Thomas, R.E.Brown, J. Chem. Phys. 18, 1367 (1950)

(55) J.L.Morrison, J.K.Roberts, Proc. Roy. Soc. A 173, 1, 13 (1939)

(56) J.L.Morrison, W.E.Grummitt, J. Chem. Phys. 21, 654 (1953)

(57) H.L.Petersen, Dissert. Abstr. U.S.A. 19, n°8, 1936 (1959)

(58) J.Kistemaker, Physica, 11, n°4, 270 (1945)

(59) C.W.Oatley, Proc. Phys. Soc. 51, 318 (1939)

(60) D.Alpert, J.Appl. Phys. 24, 860 (1953)

(61) J.P.Hobson, P.A.Redhead, Canad. J. Phys. 36, 271 (1958)

(62) D.G.Bills, F.G.Allen, Rev. Sci. Instr. 26, 654 (1955)

(63) A.Guthrie, R.K.Wakerling, Vacuum Science and Equipment, Mc Graw Hill Book Co, p. 164 (1949)

(64) Progress in Vacuum Science and Technology, Pergamon Press, 1959

(65) Jäger, Diesselhorst, Wissenschaftliche Abhandlungen der physikalisch-technischen Reichsanstalt, 3, 269 (1900)

(66) Langmuir, General Electric Review, 19, 208 (1916)

(67) Kamerlingh Onnes, Proc. Roy. Soc. A 131, 320 (1931)

(68) Geibel, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 69, 38 (1910)

(69) Schulze, Berichte der deutschen physikalischen Gesellschaft, 13, 856 (1911)

(70) B.M.W.Trapnell, Chemisorption, London, Butterworths Scientific Publications, 1955

(71) C.Agte, H.Alterthum, K.Becker, G.Heyne, K.Moers, Naturwiss, 19, 108 (1931)

(72) J.J.Brady, Phys. Rev. 41, 613 (1932)

(73) R.Suhrmann, H.Theissing, Z. Phys. 52, 453 (1928)

(74) F.Klauer, Ann. Physik, [5] 20, 909 (1934)

(75) A.H.Warner, Phys. Rev. 38, 1871 (1931)

(76) L.Pauling, The Nature of the Chemical Bond, New-York Cornell University Press, 1945

(77) L.W.Morris, Phys. Rev. 37, 1263 (1931)

(78) L.A.Du Bridge, W.W.Roehr, Phys. Rev. 39, 99 (1932)

(79) F.Goos, Z. Phys. 100, 95 (1936)

(80) N.F.Mott, H.Jones, The Theory of Metals and Alloys. London; Oxford University Press, 1940

(81) L.Pauling, Phys. Rev. 54, 899 (1938)
Proc. Roy. Soc. A 196, 343 (1949)

(82) R.Gomer, R.Wortman, R.Lundy, J. Chem. Phys. 26, 1147 - 64 (1957)

(83) A.Couper, D.D.Eley, M.J.Hulatt, D.R.Rossington, Bull. Soc. Chim. Belg. 67, 343 (1958)

(84) Th.Wolkenstein, Adv. in Catalysis, 12, 190 (1960)

(85) P.Achalme, C. R. 154, 352 (1912)

TABLE DES MATIERES

Pages

INTRODUCTION 1

CHAPITRE I - Principales méthodes indirectes d'étude de la chimisorption 7

1°) Méthode de l'émission thermoionique 9

2°) Méthode de l'émission photoélectrique 10

3°) Méthode de l'émission de champ 11

4°) Potentiel de contact 12

5°) Résistance de films minces métalliques 15

6°) Jauge à ionisation 16

7°) Mesure du coefficient d'accomodation thermique 17

Conclusions 18

CHAPITRE II - Mesure du coefficient d'accomodation thermique 20

1°) Définition du coefficient d'accomodation 20

2°) Méthodes de mesure des coefficients d'accomodation 21

A) Mesures à partir de l'émission spectrale d'un gaz inégalement chauffé 22

B) Mesures effectuées dans des appareils radiométriques 22

C) Mesures de la quantité de chaleur échangée entre deux surfaces portées à des températures différentes 23

a) Principe 23

b) Description de l'appareillage 27

c) Conditions d'utilisation de l'appareillage ... 34

3°) Méthode de calcul des coefficients d'accomodation 41

- Détermination de q 41

- Détermination de q_r 43

4°) Valeurs des coefficients d'accomodation 44

- Influence de la pression 48

- Influence de la température 49

- Conclusion 49

Pages

CHAPITRE III - Techniques expérimentales 50

1°) Etalonnage des jauges de Pirani pour des mélanges gazeux 50

- Principe des jauges de Pirani 50
- Dispositif d'étalonnage 51

2°) Procédés de nettoyage de la surface d'un filament 57

- Réduction de la surface d'un filament par des atomes d'hydrogène 57
- Bombardement ionique de la surface 58
- Flashage d'un filament sous vide très poussé 60
- Conclusions 62

3°) Nouveau dispositif pour la réalisation des vides très poussés 63

- Vanne pour vide très élevé 64
- Conditions d'utilisation de l'appareillage 67
- Performances de l'appareillage 68
- Conclusions 78

4°) Microscopie optique 79

CHAPITRE IV - Détermination expérimentale des coefficients d'accomodation 81

1°) Mesure du coefficient d'accomodation du néon vis-à-vis du tungstène 81

A) Coefficient d'accomodation du néon vis-à-vis d'une surface de tungstène propre 81

a) Détermination des pertes de chaleurs q_r du filament 81

b) Détermination des pertes de chaleur q_g du filament dues à la conduction thermique du gaz 82

c) Détermination du coefficient de température de résistance du filament 86

d) Mesure de la durée de la perturbation thermique due au flashage 86

e) Calcul du coefficient d'accomodation du néon vis-à-vis du tungstène propre 87

Pages

Conclusions 91

B) Influence de l'état de propreté du tungstène sur le coefficient d'accomodation 92

C) Variation du coefficient d'accomodation du néon sur le tungstène lors d'une addition d'hydrogène 94

2°) Mesure des coefficients d'accomodation du néon vis-à-vis des alliages palladium - or 99

a) Influence de la rugosité et du dégazage des filaments sur les coefficients d'accomodation du néon 102

b) Valeurs minimales des coefficients d'accomodation du néon vis-à-vis des alliages Pd - Au ... 111

3°) Etude de l'adsorption chimique de l'hydrogène sur les alliages palladium - or 113

4°) Essai d'interprétation des résultats 115

- Adsorption de l'hydrogène sur le tungstène et sur les alliages Pd - Au 116

- Discussion des résultats 119

CONCLUSIONS GENERALES 123

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 129

TABLE DES MATIERES 133

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

MICROSCOPE A EMISSION DE CHAMP

Vu :
Les Membres du Jury,

MM. M.PRETTRE
Ch.EYRAUD
S.TEICHNER

Vu et approuvé :
Le Doyen de la Faculté des Sciences

H.GAUTHIER

Vu et accordé le permis d'imprimer
LYON, le 13 Décembre 1960

Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université,

P.LOUIS